JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

33036

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 26.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des sechsundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(12. August 1882.)

Seite

M. Nencki u. N. Sieber: Untersuchungen über die physiologische Oxydation 1

Dieselben: Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben der Leukämischen 41

M. Nencki: Zur Geschichte der basischen Fäulnissprodukte 47

F. Rasiński: Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole 53

M. Wittenberg: Ueber Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel 66

W. Müller: Die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittelst der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit 78

J. G. Otto: Die Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit 87

Seite

N. Menschutkin: Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten 103
R. Weber: Ueber salpetersaures Zinn 121
J. Bing: Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? (Vom hygieinischen Standpunkte beleuchtet) 131
H. Kolbe: Berichtigende Erklärung 144

Viertes und fünftes Heft.

(30. September 1882.)

Th. Curtius: Ueber einige neue, der Hippursäure analog constituirte, synthetisch dargestellte Amidosäuren . . 145
N. Menschutkin: Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids 208
v. Bemmelen: Die Hydrate des Berylloxyds 227
A. Schertel: Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats 246
H. Kolbe: Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure . 249
Friedrich Wöhler † 256

Sechstes und siebentes Heft.

(23. October 1882.)

Br. Gerdes: Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen . . . 257
E. Drechsel: Ueber die Ammonplatindiammoniumverbindungen; Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung 277
E. Obach: Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat 281
H. Kolbe: Begründung meiner Urtheile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualification 308

Seite

F. Salomon: Zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben 324

M. Nencki und N. Sieber: Ueber das Uroroseïn, einen neuen Harnfarbstoff 333

Achtes Heft.

(11. November 1882.)

E. von Meyer: Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen. (Zweite Abhandlung.) 337

A. Freund: Ueber Trimethylen 367

J. W. James: Ueber Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids 378

W. Ostwald: Vorläufige Mittheilung 384

Neuntes Heft.

(12. December 1882.)

E. Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums:

I. Ueber die Aluminate des Bariums 385

H. Ritthausen: Mittheilungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Königsberg:

8. Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen 422

9. Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen 440

A. Weddige: Ueber Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure 444

A. Klepl: Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther . 447

Zehntes und elftes Heft.

(27. December 1882.)

E. Mennel: Die Mekonsäure und einige Derivate derselben 449

E. Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums:

I. Ueber die Aluminate des Bariums (Schluss) . . . 474

Seite

H. Ritthausen: Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg:

10. Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen 504

Register 513

Berichtigungen 520

Beilage: Wegelagerung in der Chemie.

Untersuchungen über die physiologische Oxydation;

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

In Fortsetzung unserer Arbeit „Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur“[1]) haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, ob und welchen Antheil der atmosphärische Sauerstoff an der Zersetzung verschiedener organischer Substanzen hat, wenn sie in alkalischer Lösung bei der Bruttemperatur digerirt werden. Da diese Untersuchungen zunächst ihrer physiologischen Bedeutung wegen unternommen wurden, so haben wir hauptsächlich das Verhalten solcher Substanzen gegen Alkalien und Sauerstoff untersucht, welche entweder Bestandtheile der Nahrungsstoffe oder des Thierkörpers selbst sind. In Verfolgung der mit Traubenzucker erhaltenen Resultate, haben wir dann auch einige Beobachtungen mitzutheilen, welche für das Verständniss der Aetiologie des Diabetes mellitus von Bedeutung sind. Wir wollen mit der Beschreibung der von uns beobachteten Thatsachen beginnen.

I.

In der oben citirten Arbeit haben wir gezeigt, dass, wenn Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewichte an Wasser und dem doppelten an Alkalihydrat 24 Stunden bei der Bruttemperetur digerirt wird, er bis auf geringe Spuren sich zer-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 498.

setzt, wobei etwa zur Hälfte Gährungsmilchsäure entsteht, neben Producten, deren genaue Charakterisirung uns nicht gelang. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und zunächst festgestellt, dass auch bei vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff die Bildung der Milchsäure aus Dextrose durch Alkali geschieht. Es wurden einerseits Kali-, andererseits Zuckerlösung[1]) ausgekocht und im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Die Zuckerlösung befand sich in einem grösseren, mit doppelt durchbohrtem Kautschukkork verschlossenen Kolben. Durch die Bohrungen im Korke gingen zwei Glasröhren hindurch, von denen eine bis auf den Boden des Kolbens reichte. Zu der Zuckerlösung wurde nun die kalte Kalihydratlösung in dem oben angegebenen Verhältnisse hinzugefügt, durch die Mischung noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurchgeleitet, und hierauf im Wasserstoffstrome die Enden der beiden Glasröhren zugeschmolzen. Nach 48stündigem Stehen bei der Bruttemperatur, während welcher Zeit die alkalische Zuckerlösung sich ebenso wie an der Luft bräunte, wurde der Kolben geöffnet und zunächst mittelst der Trommer'schen Probe constatirt, dass der Zucker bis auf ganz geringe Spuren zersetzt war. Es wurde nun die Lösung mit der nöthigen Menge Schwefelsäure, um alles Alkali in neutrales Sulfat zu verwandeln, versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt. Obgleich die Hauptmenge der Milchsäure gleich in den Aether übergeht, so war es doch nöthig, etwa acht mal den Rückstand von Neuem mit Aether auszuziehen, um die letzten Reste der Milchsäure zu gewinnen. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Milchsäure wurde in das Zinksalz verwandelt und durch Wägung der bei 110° getrockneten Zinklactates die Menge der erhaltenen Milchsäure ermittelt. Für 20 Grm. Dextrose erhielten wir 9,4 Grm. Milchsäure oder 47%, also nahezu die Hälfte von dem Gewichte des angewandten Zuckers.

[1]) Zu diesen, sowie allen folgenden Versuchen wurde stets chemisch reine Dextrose, nach der Soxhlet'schen Methode bereitet, angewendet.

Um zu erfahren, ob alkalische Zuckerlösungen atmosphärischen Sauerstoff absorbiren, wurden in einen Literkolben 10 Grm. Zucker, 20 Grm. Kalihydrat und 200 Ccm. Wasser gebracht, sodann der Kolben mit einem luftdichtschliessenden Kork, der mit einem Ableitungsrohr versehen war, verschlossen und 4 Tage lang bei 40° stehen gelassen. Hierauf wurde die Spitze des Ableitungsrohres unter Queksilber abgebrochen und die Luft aus dem Kolben durch gelindes Erwärmen in einen mit Queksilber gefüllten Eudiometer übergetrieben. Das Volum des Gases erlitt weder nach Zusatz von einem Stückchen Aetzkali, noch nach Zusatz einer alkalischen Pyrogallollösung die geringste Verminderung. Das Gas bestand demnach aus reinem Stickstoff und der sämmtliche im Kolben eingeschlossene atmosphärische Sauerstoff wurde von der alkalischen Zuckerlösung absorbirt.

Um die Grenze der Absorptionsfähigkeit der alkalischen Dextroselösung für Sauerstoff zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt. In einem genau gewogenen Mohr'schen Kaliapparat, der mit einem U-förmigen, mit 3 Kugeln versehenen Röhrchen verbunden war, in welchem sich concentrirte Schwefelsäure befand, werden zunächst eine annähernd 5proc. Zucker- sodann eine annähernd 10proc. Kalilösung eingesogen und nach jedesmaligem Einsaugen der Apparat gewogen. Da der Gehalt an Zucker und an KOH vorher genau ermittelt wurde (die Zuckerlösung enthielt genau 4,943% Dextrose, die Kalilösung 10,1119% KOH), so konnte leicht der Gehalt der Lösung im Apparate an Zucker und an Kali berechnet werden. Die Lösung enthielt 1,2311 Grm. Zucker, 2,520 Grm. Kali und 24,9034 Grm. Wasser. Der so beschickte Apparat wurde im Luftbade auf 40° erwärmt und ein langsamer Strom reinen Sauerstoffgases durchgeleitet. Da das Gas zuerst die alkalische Zuckerlösung, sodann die concentrirte Schwefelsäure passirte, so hat die Letztere einem Gewichtsverluste durch Verdunstung vorgebeugt. Im Ganzen haben wir 13 Stunden lang Sauerstoff durchgeleitet, bis der Apparat nicht mehr an Gewicht zunahm. Die Gewichtszunahme war in diesem Falle = 0,1792 Grm. oder auf den angewandten Zucker berechnet 14,55%.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt. 1,2402 Grm. Dextrose, 2,6981 Grm. Kalihydrat in 25,5868 Grm. Wasser gelöst, absorbirten 0,1818 Grm. Sauerstoff oder 14,67% vom Gewichte des angewandten Zuckers.

Um zu sehen, ob diese Oxydation des Zuckers unter Bildung von Kohlensäure geschieht, wurde die alkalische Flüssigkeit, nachdem sie keinen Sauerstoff mehr absorbirte, in ein kleines Kölbchen entleert, bis auf 50 Ccm. verdünnt, und darin durch Zersetzen mit Schwefelsäure die entweichende Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen und bestimmt. Im ersten Versuche betrug die Menge der entwickelten CO_2 0,0286 Grm. oder 2,32% von dem Gewicht des angewandten Zuckers. Im zweiten Versuche erhielten wir 0,0277 Grm. CO_2 oder 2,23% von dem Gewichte des Zuckers. Diese auffallend geringe Kohlensäuremenge, welche in keinem Verhältnisse zu der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs stand, brachte uns auf die Vermuthung, dass sie vielleicht nicht von der Zersetzung des Zuckers herrühre, sondern einfach unser Kalihydrat, das allerdings aus Alkohol umkrystallisirt war, noch etwas Alkalicarbonat enthalte. Wir haben deshalb zur Controle vom gleichen Kalihydrat annähernd eine gleiche Menge wie in den Versuchen mit Zucker in 50 Ccm. Wasser gelöst und durch Zersetzen mit Schwefelsäure, die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt. 2,4581 Grm. Kalihydrat gaben uns auf die Weise 0,0103 Grm. oder 0,419% CO_2. Zieht man nun diese Menge von der mit Zucker erhaltenen ab, so ergiebt es sich, dass in beiden Versuchen bei der Oxydation des Zuckers in alkalischer Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff nur eine ganz minime Menge Kohlensäure — nicht ganz 2% — aus dem Zucker gebildet wurde.

Die aufgenommene Sauerstoffmenge steht in keinem einfachen Verhältnisse zu dem Aequivalentgewicht des Dextrose. Am nächsten entspricht sie noch den Gleichungen: $C_6H_{12}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_8$ oder auch $C_6H_{12}O_6 + O_3 = C_6H_{10}O_8 + H_2O$, welche eine Gewichtszunahme von 17,7% erfordern. Möglich, dass die Differenz von den Fehlerquellen des ziemlich umständlichen Versuches herrührt, wahrscheinlicher ist es uns

aber, da die Dextrose, ausser in Milchsäure, noch in mehrere nicht charakterisirte Producte gespalten wurde, dass diese letzteren verschiedene Sauerstoffmengen absorbirt haben, wodurch die Aufstellung einer einfachen Gleichung nicht möglich ist. Zieht man aber den Umstand in Betracht, dass die Hälfte des angewandten Zuckers zu Milchsäure wird und dass von den letzten Spaltungsproducten Kohlensäure nur in minimaler Menge und Oxalsäure, wie wir uns überzeugt haben, gar nicht auftritt, so ist die nächstliegende Annahme, dass die Hauptmenge der Dextrose bei Luftausschluss in Milchsäure und in Glycerinaldehyd gespalten wurde, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = \underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure.}} + \underbrace{C_3H_8O_4}_{\text{Hydrat des Glycerinaldehyds.}}.$$

Rénard[1]) beschrieb als Glycerinaldehyd einen von ihm durch Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Glycerin erhaltenen Körper, der eine weisse amorphe Substanz von penetrantem Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol nahezu unlöslich ist und bei 71—72° schmilzt. Eine solche Substanz entsteht bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose bei Luftauschluss nicht. Indessen schon Henninger[2]) betrachtet die Substanz von Rénard nicht als Glycerinaldehyd, sondern als unreines Trioxymethylen. Die Oxydation des Zuckers bei Luftzutritt, wo ebenfalls etwa 50% der Milchsäure entstehen, würde dann ihre einfache Erklärung in der Oxydation des Glycerinaldehyds zu Tartronsäure finden.

$$\underbrace{\begin{matrix}COH\\|\\CH(OH)\\|\\CH_2(OH)\end{matrix}}_{\text{Glycerinaldehyd}} + O_2 = \underbrace{\begin{matrix}CO_2H\\|\\CH(OH)\\|\\CO_2H\end{matrix}}_{\text{Tartronsäure.}} + H_2O$$

Zu Gunsten dieser Annahme spricht auch die Beobachtung von Claus[3]), dass bei der Zersetzung des Trauben-

[1]) Compt. rend. (1875) 83, 562.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1345.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 147, 114.

zuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd Tartronsäure entsteht. Unsere Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Wir hoffen durch Ersetzen des aus den Lösungen schwer ganz zu entfernenden Kalihydrats durch Barythydrat günstigere Resultate, sowie auch über die wahre Zusammensetzung des als Glucinsäure beschriebenen Zersetzungsproductes der Dextrose durch Alkalien Aufschluss zu erlangen. Hier sei nur bemerkt, dass durch Einwirkung von Barythydrat auf Zucker bei der Bruttemperatur ebenfalls Gährungsmilchsäure entsteht.

Nachdem wir gesehen haben, dass Zucker in Alkalihydrat gelöst, schon durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird, war es von Interesse zu sehen, ob Dextrose bei Gegenwart von Alkalicarbonat ebenfalls Sauerstoff absorbiren würde; namentlich da wir früher gefunden haben, dass durch kohlensaure Alkalien aus Zucker keine Milchsäure entsteht. Um gleichzeitig auch die Menge des absorbirten Sauerstoffs zu bestimmen und so eine Vorstellung über die Intensität der Oxydation zu erhalten, haben wir hier, sowie in allen weiter unten zu beschreibenden Versuchen folgende einfache Methode angewendet. — Die Lösungen wurden in einen starkwandigen Kolben von genau bekanntem Inhalt gebracht. Sodann wurde der Kolben mit einem einfach durchbohrten Kautschukkork, durch dessen Bohrung ein Ableitungsrohr hindurchging verschlossen und mit Bindfaden über Kreuz zugebunden. Die Spitze des Ableitungsrohres wurde entweder sofort zugeschmolzen, oder falls Zersetzung der Lösung durch Mikroorganismen zu befürchten war, dieselbe vorerst eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, hierauf das Ende des Ableitungsrohres mit in Phenol getränkte Watte lose verschlossen und nach völligem Erkalten das Ende zugeschmolzen. Nachdem noch die Lufttemperatur und der Barometerstand notirt waren, wurde der Kolben bei der Bruttemperatur im Wasserbade stehen gelassen. Da der Kolben in der Regel nur zu einem Dritttheil oder höchstens zur Hälfte gefüllt war, so nahm Luft den übrigen Raum ein. Im Falle die Lösung Sauerstoff absorbirte, musste das relative Verhältniss von O zu N ein anderes werden als wie in der Luft. Die Be-

stimmung des Sauerstoffs geschah durch Absorption mittelst alkalischer Pyrogallollösung. Durch mehrere Controlversuche haben wir uns überzeugt, dass, falls die Pyrogallolösung in der von Hempel[1]) empfohlenen Concentration (1 Ccm. einer 25 proc. Pyrogallollösung auf 6 Ccm. einer klaren Lösung von 2 Gewth. Aetzkali in 1 Th. Wasser) angewendet wird, der gefundene Sauerstoffgehalt zwischen 20,6—20,9 Vol.% schwankt, also die Differenz höchstens 0,3 Vol.% beträgt.

Die Versuche mit Traubenzucker und Soda ergaben uns folgende Resultate:

50 Grm. Dextrose, 40 Grm. CO_3Na_2 in 800 Ccm. Wasser gelöst, also 6,25% Dextrose und 5% Sodalösung wurden in einem Kolben von 3360 Ccm. Inhalt bei 17,8° T. u. 715 Mm. Bar. eingeschlossen und sechs Tage lang bei 35°—40° stehen gelassen. Die Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgende Zahlen:

1) Aus dem Kolben entnommene Luftprobe auf 0° T. 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	30,77 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	=	30,74 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	30,41 „

Hieraus ergiebt sich das relative Verhältniss von O : N = 1,17 : 98,83 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 434,4 Ccm. oder 0,62139 Grm., was auf das Gewicht der angewandten Dextrose (40 Grm.) berechnet einer Sauerstoffabsorption von 1,55% entspricht.

Nachdem wir gesehen haben, dass auch bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien Dextrose Sauerstoff absorbirt, war es von Interesse zu erfahren, ob in stark verdünnten Lösungen und bei sehr geringem Alkaligehalt, also unter Verhältnissen, wie sie im Thierkörper vorhanden sind, Zucker schon durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird. Der Versuch zeigte, dass dies der Fall ist, nur verläuft die Oxydation äusserst langsam. Der Alkaligehalt des Blutes beträgt auf CO_3Na_2 berechnet etwa 0,2%. Wir haben daher 0,5% Zucker- und 0,25% Sodalösung oder genauer 2,5 Grm. Zucker und 1,25 Grm. CO_3Na_2 in 500 Ccm. Wasser gelöst und nach vorherigem Auskochen in einem Kolben von 1260 Ccm. Inhalt mit Luft bei der Bruttemperatur während 15 Tagen

[1]) Neue Methoden der Gasanalyse. Braunschweig 1880. S. 121.

digerirt. Die hierauf entnommene Gasprobe lieferte folgendes Resultat:

1) Aufgefangenes Gasvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 59,94 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure = 58,45 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 53,68 „

oder in Volumproc. 7,95 % O, 2,47 % CO_2 u. 89,55 % N und hieraus das Verhältniss von O : N = 8,17 : 91,81. Da das Ableitungsrohr zugeschmolzen wurde, als der Kolbeninhalt auf 15° T. bei 738 Mm. Bar. abgekühlt war, so ist das eingeschlossene Luftvolum auf 0° T. und 760 Mm. Bar. reducirt = 682,7 Ccm. Der gesammte Sauerstoffverbrauch war also = 84,09 Ccm. oder 0,12028 Grm. = 4,8 % von dem Gewichte des angewandten Zuckers.

Wässerige, alkalifreie Dextroselösung absorbirt bei der Bruttemperatur keinen Sauerstoff, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

300 Grm. 5proc. Zuckerlösung wurden in einem Kolben von 965 Ccm. Inhalt mit Luft bei 10° T. u. 722 Mm. Bar. eingeschlossen und zehn Tage lang bei 40° digerirt.

1) Entnommene Gasprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. u. Trockne reducirt = 48,85 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 48,85 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 38,78 „

Das Verhältniss von O : N ist hier = 20,61 : 79,37, demnach keine Sauerstoffabsorption.

Der Umstand, dass auch bei Gegenwart von Alkalicarbonat Zucker durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird, veranlasste uns eine Reihe von Versuchen anzustellen, in der Absicht die Oxydationsproducte zu charakterisiren. Der Erfolg unserer Bemühungen war jedoch sehr gering. Wir haben zunächst constatiren können, dass auch bei Ausschluss allen Sauerstoffs Dextrose durch Alkalicarbonate bei der Bruttemperatur theilweise zersetzt wird. Eine Lösung, die 5 % Dextrose und 10 % CO_3Na_2 enthielt, bräunte sich allmählig und als nach Verlauf von drei Wochen die alkalische Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade der Rückstand mit Aether extrahirt wurde, hinterliess der abdestillirte Aether einen zähen, syrupigen Rückstand, der in Wasser und Alkohol leicht löslich war, alkalische Kupfer-

lösungen schon in der Kälte reducirte und an der Luft, namentlich beim Erwärmen sich stark bräunte. Hauptsächlich ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen konnten wir nicht diese Substanz etwa durch Darstellung einer krystallinischen Metallverbindung in eine anlysirbare Form bringen.

Lässt man Dextrose mit Soda und beschränkter Menge Luft in verschlossenen Kolben bei der Bruttemperatur stehen, so kann aus der in obiger Weise verarbeiteten Lösung durch Extraction mit Aether neben braunen Producten eine syrupige, alkalische Kupferlösungen reducirende Säure erhalten werden, die mit Zinkhydroxyd ein amorphes, in absolutem Alkohol unlösliches Salz giebt. Aus dem Zinksalze gelang es uns, durch doppelte Zersetzung ein in Wasser leicht lösliches krystallinisches Kalksalz darzustellen. Neben der Säure, welche mit Zink ein amorphes Salz giebt, tritt noch in minimaler Menge eine zweite auf, die mit Zinkoxyd ein schwer lösliches krystallinisches Salz giebt. Die Trennung und Reindarstellung dieser Producte ist mit soviel Verlust verbunden, dass wir sie nicht in für Analysen hinreichender Menge erhalten konnten; und als wir in der Absicht, in grösserer Menge die Oxydationsproducte zu bereiten, 50 Grm. Dextrose mit 200 Grm. Soda in 10proc. Lösung einen Monat lang bei der Bruttemperatur stehen liessen, erhielten wir aus dem Aetherextracte das krystallinische, in Wasser schwer lösliche Zinksalz nicht mehr, wohl aber Essigsäure in erheblichen Mengen.

Auch bei Zimmertemperatur (15°—20°) wird Zucker durch Alkalicarbonate, resp. Hydroxyde, in letzterem Falle unter Bildung von Milchsäure zersetzt, nur wie zu erwarten war, geschieht diese Zersetzung sehr langsam.

In gleicher Weise wie mit Zucker wurden auch Versuche mit Eiweisskörpern ausgeführt. Um den störenden Einfluss der Fäulniss abzuhalten, wurden die Eiweisslösungen entweder mit Salicylsäure versetzt oder bei Anwendung sehr verdünnter Alkalien durch Auskochen der Lösungen von etwaigen Spaltpilzkeimen befreit. Da die Spaltpilze sehr energisch atmosphärischen Sauerstoff absorbiren, so wollen

wir besonders hervorheben, dass in allen unseren Versuchen die Lösungen nach Entnahme der Gasproben sorgfältig mikroskopisch untersucht wurden und in allen Fällen, wo in dem Präparate auch nur vereinzelte Mikroorganismen zu finden waren, selbst wenn die Flüssigkeit keinen fauligen Geruch hatte, der Versuch als misslungen erachtet wurde.

200 Grm. 1 proc. Eiweisslösung aus Eiern wurden mit 2 Grm. Natronhydrat in einem Kolben von 1260 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 17,8° T. und 715 Mm. Bar. das Ableitungsrohr zugeschmolzen. Nach zwölftägigem Stehen bei der Bruttemperatur wurde die eingeschlossene Luft analysirt. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich negativer Druck und die Flüssigkeit roch schwach ammoniakalisch — unter dem Mikroskope sah man keine Spaltpilze.

1) Aufgefangene Gasprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 34,44 Ccm.
2) Nach Absorption des Ammoniaks = 34,35 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 29,62 „

Das relative Verhältniss von O : N = 13,57 : 86,42.

Das Volum der eingeschlossenen Luft auf 0° und 760 Mm. Bar. reducirt ist = 915,23 Ccm., mithin der gesammte Sauerstoffverbrauch = 66 Ccm. oder 0,09439 Grm. = 4,7 % von dem Gewichte des angewandten Eiweisses.

1 Grm. Kalihydrat wurde in einem Kolben von 1230 Ccm. Inhalt in 500 Ccm. heissem Wasser gelöst, der Lösung 0,4312 Grm. Lieberkühn'sches Eiweiss hinzugesetzt, von Neuem erhitzt, sodann auf 15° T. bei 724 Mm. Bar. abgekühlt, zugeschmolzen und acht Tage lang bei der Bruttemperatur digerirt.

1) Entnommenes Gasvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 49,39 Ccm.
2) Nach Zusatz von Kalihydrat = 49,39 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 40,15 „

O : N = 18,7 : 81,2. Das Volum der eingeschlossenen Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt war = 669,8 Ccm. oder die Menge des absorbirten Sauerstoffs war = 0,02012 Grm.

Eiereiweiss und Soda. 1,6 Grm. Eiereiweiss u. 0,8 Grm. CO_3Na_2 in 160 Ccm. Wasser gelöst, also 1 % Eiweiss und 0,5 % Sodalösung wurden in einem Kolben von 1092 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 8° T. und

714 Mm. Bar. zugeschmolzen. Auf 0° T. 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt war das Volum der mit eingeschlossenen Luft = 930 Ccm. Nach 7tägigem Stehen bei der Bruttemperatur wurde das Gas analysirt.

1) Entnommene Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 31,28 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 30,78 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 25,04 „

Oder in Procenten: 1,58 % CO_2, 18,35 % O und 80,07 % N. Das Verhältniss von O : N = 18,64 : 81,34, woraus sich der gesammte verbrauchte Sauerstoff als = 17,32 Ccm. oder 0,02478 Grm. ergiebt.

Aehnlich also wie Zucker absorbiren auch Eiweisslösungen bei Gegenwart von Aetzalkalien und stärkerer Concentration den Sauerstoff viel intensiver als wie in verdünnten Lösungen und bei Gegenwart von Alkalicarbonaten. Auf Grund des letzten Versuches ist die Annahme berechtigt, dass auch die eiweisshaltigen alkalisch reagirenden Gewebe des Thierkörpers schon durch den molekularen Sauerstoff, wenn auch äusserst langsam oxydirt werden. — Gleich dem Eiweiss absorbirt auch das Pepton bei Gegenwart von Alkali nur sehr langsam Sauerstoff.

10 Grm. Pepsin-Pepton, 5 Grm. NaOH in einem Liter Wasser gelöst, also 1 % Pepton und 0,5 % NaOH-Lösung wurden in einem Kolben von 2073 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 8° T. und 722 Bar. zugeschmolzen. Nach 11tägiger Digestion bei der Bruttemperatur wurde die Luft analysirt.

1) Entnommenes Luftvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 63,78 Ccm.
2) Nach Absorption der CO_2 = 63,09 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 51,63 „

Oder in Procenten: 1,08 CO_2, 17,97 O und 81,28 N. Verhältniss von O : N = 17,5 : 82,5. Das reducirte Volum der eingeschlossenen Luft war 976,5 Ccm., woraus sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffs als = 32,0 Ccm. oder 0,04578 Grm. ergiebt.

Noch geringer als die des Eiweisses und Peptons ist die Absorptionsfähigkeit des Glutins.

4 Grm. Gelatine und 8 Grm. Natronhydrat wurden in 200 Ccm. Wasser gelöst, in einem Literkolben ausgekocht,

bei 8° und 720 Mm. Bst. zugeschmolzen und 12 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Die hierauf entnommene Luftprobe enthielt keine Kohlensäure und nicht bestimmbare Menge Ammoniak, das Verhältniss von O:N war gleich 20,2:79,8, also eine kaum merkbare Sauerstoffabnahme. Wie zu erwarten war, absorbiren neutrale Gelatinelösungen keinen Sauerstoff.

10% Gelatinelösung oder 50 Grm. Gelatine in 500 Ccm. Wasser gelöst wurden ausgekocht und 13 Tage lang bei 40° stehen gelassen.

Die hierauf analysirte Luft ergab folgendes Resultat:

1) Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 78,17 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 78,06 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 61,89 „

Das Verhältniss von O:N=20,71:79,29; demnach keine Sauerstoffabsorption.

Von Hüfner rührt die Angabe her, dass Fibrin bei der Bruttemperatur atmosphärischen Sauerstoff absorbirt und dafür Kohlensäure abgiebt. In einem Versuche, wo Fibrin mit 400 Ccm. Luft drei Wochen lang bei 40°—50° digerirt wurde, hatte die eingeschlossene Luft folgende Zusammensetzung:

N	90,87	Vol.%
O	0,00	„
CO_2	9,13	„

Wir erhielten nicht ganz das gleiche Resultat. In zwei Versuchen, wo wir in Wasser suspendirtes Fibrin, im ersten Falle 50 Minuten, im zweiten eine Stunde lang gekocht haben und hierauf nach dem Zuschmelzen den Kolben bei der Bruttemperatur stehen liessen, war allerdings nach einigen Wochen der eingeschlossene atmosphärische Sauerstoff verschwunden, aber das Fibrin war durch Spaltpilze zersetzt. Im zweiten Falle war kein ausgesprochener Fäulnissgeruch bemerkbar. Die mikroskopische Untersuchung zeigte aber die Anwesenheit vereinzelter beweglicher Stäbchen. Offenbar reichte das Kochen nicht aus, um die im Innern der Fibrinbrocken vorhandenen Keime zu zerstören. Wir haben daher in einem dritten Versuch in einem Literkolben 120 Grm.

feuchtes Fibrin in 300 Ccm. Wasser suspendirt und um die Fäulniss abzuhalten, mit 1,5 Grm. Salicylsäure versetzt und vier Wochen lang bei 40° digerirt. Die hierauf analysirte eingeschlossene Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1) Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 36,12 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure = 34,75 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 28,43 „

Oder in Procenten: 17,48 O, 3,7 CO_2 und 78,72 N.

Da, wie wir uns durch besonderen Versuch überzeugten, Salicylsäure bei der Brnttemperatur keine merklichen Mengen Sauerstoff absorbirt, die Flüssigkeit mit Fibrin vollkommen klar, geruchlos und frei von Spaltpilzen war, so ergiebt auch unser Versuch, dass Fibrin bei der Bruttemperatur Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure abspaltet. Die Menge des absorbirten Sauerstoffs war jedoch bedeutend geringer, als wie in dem Versuche Hüfner's.

Im Anschluss an diese Versuche, haben wir auch das Verhalten einiger thierischer Säfte und Gewebe gegen den atmosphärischen Sauerstoff bei der Bruttemperatur untersucht.

Zunächst wurde constatirt, dass seröse Flüssigkeiten bei Gegenwart freier Säure keinen Sauerstoff absorbiren.

700 Ccm. frischer Ascitesflüssigkeit mit 4,2% Eiweissgehalt wurden mit 300 Ccm. einer 1,66 proc. Salicylsäurelösung vermischt und in einem 2 Literkolben 20 Tage lang bei 40° stehen gelassen. In der hierauf entnommenen Luftprobe war das Verhältniss von O : N = 20,72 : 79,28.

Es wurden nunmehr 300 Ccm. klarer Punctionsflüssigkeit von eiteriger Pleuritis, nach Absetzen der Eiterkörperchen mit 4,5 Grm. Natronhydrat versetzt und in einem Kolben von 1120 Ccm. 7 Tage lang bei 40° digerirt. Beim Oeffnen des Kolbens roch die Flüssigkeit ammoniakalisch, enthielt aber keine Spaltpilze, was auch bei dem hohen Alkaligehalt nicht zu erwarten war. Die Gasanalyse ergab folgende Zahlen:

1) Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 56,84 Ccm.

2) Nach Absorption des Ammoniaks = 56,72 Ccm.
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 51,37 „

Oder in Procenten: 0,21 NH_3, 9,41 O und 90,38 N.

Bei Gegenwart von Alkali wird daher Sauerstoff von serösen Flüssigkeiten in merklichen Mengen absorbirt. — Noch intensiver wird Sauerstoff vom Blutserum absorbirt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

500 Ccm. frischen Serums aus Ochsenblut, das nur wenig rothe Blutkörperchen enthielt, wurden mit 200 Ccm. einer 3,5 proc. Lösung von Natronhydrat versetzt und in einem 2 Literkolben 20 Tage lang bei der Bruttemperatur digerirt. Beim Oeffnen des Kolbens roch die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch, die Blutkörperchen waren zerstört und spectroskopische Untersuchung zeigte, dass Hämatin in der Flüssigkeit gelöst war. Die Analyse der eingeschlossenen Luft ergab, dass sie nur aus Stickstoff und Ammoniak bestand.

1) Volum der entnommenen Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 31,16 Ccm.
2) Nach Zusatz von SO_4H_2 = 30,76 „
3) Nach Zusatz von Alkali und Pyrogallol = 30,76 „

Gewebssäfte, vor Fäulniss geschützt, absorbiren bei der Bruttemperatur nur wenig Sauerstoff. Frische Ochsenleber wurde fein zerhackt, mit Wasser übergossen, durch ein Tuch filtrirt. Das Filtrat auf ein Liter verdünnt und mit 5 Grm. Salicylsäure versetzt. Der Eiweissgehalt dieser Lösung war = 4,1 %. Sie wurde 9 Tage lang bei der Bruttemperatur in einem 2 Literkolben stehen gelassen. Die Analyse der miteingeschlossenen Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 55,50 Ccm.
2) Nach Absorption der CO_2 = 54,02 „
3) Nach Absorption des O = 44,53 „

Oder in Procenten: 17,08 O, 2,67 CO_2 und 81,25 N. Das Verhältniss von O : N = 17,55 : 82,45.

Aehnliche Versuche, wie mit den Eiweissstoffen, haben wir auch mit den nächsten Spaltungsprodukten derselben, nämlich mit Leucin, Glykocoll und Tyrosin ausgeführt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

1 Grm. Tyrosin und 2 Grm. NaOH wurden in 100 Ccm. Wasser gelöst in einem Kolben von 420 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten auf 8° T. bei 720 Mm. Bar. zugeschmolzen. Das Volum der eingeschlossenen Luft reducirt war = 291,2 Ccm. Die Flüssigkeit blieb 12 Tage lang bei 40° stehen. Nach dem Oeffnen enthielt die Flüssigkeit kein Ammoniak und der grösste Theil des Tyrosins konnte unverändert wiedergewonnen werden.

1) Aus dem Kolben entnommene Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 65,47 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 64,86 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 57,33 „

Oder in Procenten: 11,50 O, 0,92 CO_2 und 87,56 N. Verhältniss von O : N = 11,70 : 88,38 und daraus der gesammte Sauerstoffverbrauch = 31,46 Ccm. oder 0,0450 Grm. = 2,25 pCt. von dem Gewichte des Tyrosins.

0,643 Grm. Leucin, 1,6 Grm. CO_3Na_2 wurden in 643 Ccm. Wasser gelöst, die Lösung ausgekocht, nach dem Erkalten zugeschmolzen und 1 Monat lang bei 40° stehen gelassen. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 410,1 Ccm. Die hierauf analysirte Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 61,35 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 61,17 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 48,96 „

Oder in Procenten: 19,91 O, 0,29 CO_2 und 79,8 N. Das Verhältniss von O : N = 19,96 : 80,04.

Aus der verdunsteten Lösung wurde das unveränderte Leucin wiedergewonnen.

0,5 Grm. Glykocoll, 0,25 Grm. Soda wurden in 100 Ccm. Wasser gelöst, die Lösung ausgekocht, sodann auf 14° T. bei 722 Mm. Bar. erkalten gelassen, die Spitze zugeschmolzen und 5 Wochen lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 479,9 Ccm. Die Luftanalyse ergab uns folgende Zahlen:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Bar. u. Trockne reducirt = 56,18 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 53,80 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 44,39 „

Oder in Procenten: 16,71 O, 4,22 CO_2 und 79,02 N. Das Verhältniss von O : N = 17,47 : 82,52 und der gesammte Sauerstoffverbrauch 14,38 Ccm.

Auch hier wurde aus der Lösung der grösste Theil des unveränderten Glycocolls wiedergewonnen.

0,5399 Grm. Tyrosin und 0,247 Grm. CO_3Na_2 wurden in 540 Ccm. Wasser gelöst und ausgekocht. Das reducirte Volum der miteingeschlossenen Luft war = 1331,2 Ccm. Der Kolben blieb 40 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen und die hierauf analysirte Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 59,09 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 58,44 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 46,85 „

Oder in Procenten: 19,01 O, 1,78 CO_2 und 79,28 N. Das Verhältniss von O : N = 19,8 : 80,16.

Leucin, Glycocoll und Tyrosin in Verdünnungen und bei einem Sodagehalt, wie sie im Thierkörper wahrscheinlich sind, absorbiren demnach kaum merkliche Mengen Sauerstoff. Aehnlich wie bei den Eiweisskörpern ist, wie der erste Versuch mit Tyrosin zeigt, die Sauerstoffabsorption grösser, wenn nicht Alkalicarbonat, sondern Alkalihydroxyd angewendet wird.

Fettsäuren in alkalischer Lösung absorbiren bei der Bruttemperatur ebenfalls nur sehr wenig Sauerstoff.

2 Grm. Oelsäure und 1 Grm. Soda wurden in 1 Liter heissem Wasser gelöst, der Kolben nach dem Erkalten zugeschmolzen und einen Monat lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Volumen der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 1132 Ccm. Die hierauf analysirte Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 59,09 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure = 58,25 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 46,63 „

Oder in Procenten: 19,64 O, 79,04 N und 1,412 CO_2. Das Verhältniss von O : N = 19,94 : 80,05 und folglich der Gesammtsauerstoffverbrauch nur 7,3656 Ccm.

Da das Neurin, ein Spaltungsprodukt des Lecithins, ähnlich wie die Alkalihydroxyde aus Dextrose Milchsäure zu bilden vermag, so haben wir versucht, Neurin durch Lecithin zu ersetzen. 1 Grm. Dextrose wurde in 20 Ccm. heissen Wassers gelöst und der auf 40° erkalteten Lösung 1 Grm. Lecithin zugesetzt. Nach viertägigem Stehen bei der Bruttemperatur war der Zucker unverändert. Es war noch zu ermitteln, ob das schon bei 40° sich zersetzende Lecithin atmosphärischen Sauerstoff absorbirt. Als wir 1 Grm. Lecithin in 100 Ccm. Wasser suspendirt und in einem Kolben von 500 Ccm. Inhalt 4 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen liessen, war allerdings der gesammte Sauerstoff verschwunden. Die mikroskopische Untersuchung der Flüssigkeit zeigte aber, dass sie Spaltpilze enthielt. Es wurde daher der Versuch in der Weise wiederholt, dass 1 Grm. Lecithin in 100 Ccm. vertheilt und dann noch 1 Grm. Phenol der Lösung zugesetzt wurde. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 324,15 Ccm. Der Kolben blieb nur 3 Tage bei der Bruttemperatur stehen. Die Analyse der Luft zeigte, dass in der relativ kurzen Zeit merkliche Sauerstoffabsorption stattgefunden hat. Die Flüssigkeit enthielt keine Spaltpilze.

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 49,95 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 49,95 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 40,95 „

Das Verhältniss von O : N = 18,01 : 81,09 und daraus der Gesammtsauerstoffverbrauch 8,39 Ccm.

Harnsäure, deren rasche Umwandlung bei der Bruttemperatur in Uroxansäure in unserer ersten Mittheilung beschrieben wurde, absorbirt schon als neutrales Natronsalz = $C_5H_2Na_2N_4O_3$ in wässeriger Lösung bei der Bruttemperatur Sauerstoff. Nur muss Sorge getragen werden, die Lösung so verdünnt zu machen, dass sich das saure Salz nicht absetzt. Um zu sehen, wie viel Sauerstoff die Harnsäure auch bei sehr langer Digestion aufnimmt, haben wir die Lösungen länger als einen Monat in der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Ergebniss war, dass Harnsäure nur soviel Sauer-

stoff aufnimmt, als es der Gleichung $C_5H_4N_4O_3+O+2H_2O = C_5H_6N_4O_6$ entspricht. An der Luft wird daher Harnsäure in alkalischer Lösung nur zu Uroxansäure oxydirt und die daneben aufgefundenen Substanzen, wie Oxonsäure, Glyoxalharnstoff u. s. w. sind secundäre aus der Uroxansäure entstandene Produkte.

0,2869 Grm. Harnsäure und 0,137 Grm. NaOH wurden in 717 Ccm. Wasser gelöst (also eine 0,04 proc. Harnsäurelösung), in einem Kolben von 1152 Ccm. ausgekocht, nach dem Erkalten auf 12° T. bei 720 Mm. Bar. zugeschmolzen und 35 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das reducirte Volumen der miteingeschlossenen Luft war = 387,2 Ccm. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeführte Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 29,13 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 28,85 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 24,33 „

Oder in Procenten: 0,98 CO_2, 15,49 O und 83,5 N. Verhältniss von O : N = 15,65 : 84,35 und daraus der Gesammtsauerstoffverbrauch = 19,747 Ccm. oder 0,02824 Grm. Nach der Gleichung $C_5H_4N_4O_3+O$ berechnet, sollte die Sauerstoffabsorption 0,0278 Grm. betragen. Die alkalische Flüssigkeit enthielt keine Harnsäure mehr.

Aus unserem Versuche geht daher hervor, dass durch die Verabreichung pflanzensaurer oder kohlensaurer Alkalien bei der harnsauren Diathese, die Harnsäure nicht allein, wie schon Wöhler[1]) hervorgehoben, gelöst, sondern auch sofort und zwar schon durch den molekularen Sauerstoff oxydirt wird. —

Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuche, so namentlich die Thatsache, dass aus Dextrose auch bei vollkommenem Luftausschluss Milchsäure entsteht, und die Eiweissstoffe vorzugsweise dann Sauerstoff absorbiren, wenn sie mit starkem Ueberschusse an Alkalihydrat bei der Bruttemperatur digerirt werden, brachten uns auf die Vermuthung, dass bei

[1]) Zeitschr. f. Physiol. von Tiedemann u. Treviranus. Bd. I, S. 315. Heidelberg 1825.

allen diesen Zersetzungen die Hydratationen das Primäre sind und dass gerade im Momente der Spaltung der Moleküle durch Alkali, wo die Affinitäten frei werden, die Absorption des molekularen Sauerstoffs geschieht. Die Versuche aber, die wir nach dieser Richtung hin angestellt haben, zeigten, dass diese Annahme ungerechtfertigt ist.

In unserer ersten Mittheilung[1]) haben wir beschrieben, dass 5 Grm. Harnsäure in 200 Ccm. 10 proc. Kalilösung gelöst, schon nach fünftägiger Digestion an der Luft bei 40° vollständig zu Uroxansäure oxydirt wurden. Wir haben diesen Versuch sonst ganz caeteris paribus, jedoch mit Ausschluss der Luft, die durch Wasserstoff ersetzt wurde, wiederholt. Nach zehntägigem Stehen bei der Bruttemperatur, also nach doppelt so langer Zeit, wie an der Luft, wurde der Kolben geöffnet und es zeigte sich, dass die Harnsäure durchaus unverändert geblieben war. Alkali allein, bei fehlendem Sauerstoff vermag also Harnsäure nicht zu zersetzen.

Noch prägnanter sind die folgenden mit Eiweiss angestellten Versuche.

In ein Glasrohr, das an einem Ende kugelig ausgeblasen war, wurden 3 Grm. Eiweiss und 3 Grm. KOH in 30 Ccm. Wasser gelöst, hineingethan, sodann das andere Ende zu einem langen Capillarrohr ausgezogen, unter spitzem Winkel umgebogen und zugeschmolzen. Das Volumen der mit der alkalischen Eiweisslösung eingeschlossenen Luft reducirt war = 90,03 Ccm. Das Rohr wurde nunmehr 2,5 Stunde lang auf 100° erhitzt, hierauf nach dem Erkalten die Capillarspitze unter dem Quecksilbereudiometer abgebrochen und durch gelindes Erwärmen des kugeligen Endes, ein Theil der Luft in das Eudiometer übergefüllt. Das Gas hatte schwach ammoniakalischen Geruch. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Luft:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 23,55 Ccm.
2) Nach Zusatz von SO_4H_2	= 23,50 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	= 20,24 „

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 503.

Oder in Procenten: 13,83 O, 85,9 N und 0,28 NH_3 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 6,7 Ccm.

Am nächsten Tage wurde die Spitze des Rohres von Neuem zugeschmolzen und 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die hierauf ausgeführte Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgende Zusammensetzung:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 11,61 Ccm.
2) Nach Zusatz von SO_4H_2 = 11,61 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 9,81 „

Das Verhältniss von O : N war demnach hier = 15,4 : 84,4 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 4,5 Ccm.

Es wurde nunmehr 1 Grm. Eiweiss mit 3 Grm. SO_4H_2, die in 5 Grm. Wasser gelöst waren, auf ganz gleiche Weise, wie in dem vorigen Versuch, 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Eiweiss und die Verdünnung wurden absichtlich hier so genommen, um das Eiweiss in peptonartige Materien, Leucin und Tyrosin zu spalten. Die Analyse der mit eingeschlossenen Luft zeigte aber, dass jetzt kein Sauerstoff absorbirt wurde.

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 24,18 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 23,96 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 18,99 „

Oder in Procenten: 20,55 O, 78,53 N und 0,91 CO_2. Das Verhältniss von O : N = 20,74 : 79,26.

Wir haben den Versuch noch einmal wiederholt und das gleiche Eiweiss mit Schwefelsäure 3 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohre auf 110°—120° mit Luft erhitzt. Die Analyse der miterhitzten Luft zeigte aber, dass sie ganz normale Zusammensetzung hatte. Auch für die Sauerstoffabsorption der Eiweisslösungen ist die Hydratation nicht das Primäre; indem bei der Zersetzung des Eiweisses durch Schwefelsäure kein Sauerstoff absorbirt wird.

Das Gleiche findet statt, wenn Eiweiss durch das lösliche Pankreasferment in Peptone, Leucin und Tyrosin gespalten wird. Die Versuche mit den Fermenten, wo die Fermentlösung nicht erhitzt werden darf und doch der Aus-

schluss der Spaltpilze eine wesentliche Bedingung ist, sind ziemlich difficil. Zwei käufliche Trypsinpräparate, von denen durch Vorversuche constatirt wurde, dass sie Eiweiss lösen, wurden zu Fibrin, das durch Kochen mit Wasser sterilisirt war, in Pulverform zugesetzt. In beiden Fällen wurde nach 24 Stunden das Fibrin gelöst. Die Lösungen enthielten aber Spaltpilze und rochen nach Indol. Wahrscheinlich enthielt das Trypsinpulver vereinzelte Spaltpilzkeime. Wir haben uns daher selbst, nach der kürzlich erschienenen Vorschrift von Loew, das lösliche Pankreasferment dargestellt.

10 Grm. feuchtes, zerkleinertes Fibrin wurden eine Stunde lang mit Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wurden zu dem Fibrin 0,26 Grm. frisch dargestelltes Löw'sches Pankreatin, das vorher in 20 Ccm. ausgekochtem Wasser gelöst und filtrirt war, und einige Milligramme Soda zugesetzt. Sodann haben wir die Spitze des Ableitungsrohres zugeschmolzen und den Kolben im Wasserbade bei 40° stehen gelassen.

Das reducirte Volum der mit eingeschlossenen Luft war = 208,7 Ccm. Schon nach dreistündiger Digestion löste sich das Fibrin sichtlich. Nach achtzehnstündigem Stehen, wo das Fibrin bis auf ganz geringen Rest gelöst war, wurde der Versuch unterbrochen und die eingeschlossene Luft analysirt.

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 30,46	Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	= 29,64	„
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	= 23,42	„

Oder in Procenten: 20,41 O, 76,86 N und 2,72 CO_2.

Das Verhältniss von O : N ist = 20,9 : 79,1. Demnach nicht die geringste Sauerstoffabsorption. Die Kohlensäure der eingeschlossenen Luft kann sehr wohl von der zugesetzten Soda herrühren, indem das Löw'sche Ferment sauer reagirt. Eine Stickstoffbildung beim Auflösen des Fibrins hat nicht stattgefunden, da sonst das Verhältniss von O : N ein anderes hätte werden müssen. Wir brauchen kaum zu bemerken, dass diese Lösung keine Mikroorganismen enthielt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung bei

der Bruttemperatur durch den molekularen Sauerstoff lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Alle die Körper, mit denen wir experimentirten, absorbiren in alkalischer Lösung mehr oder weniger atmosphärischen Sauerstoff und zwar ist die Absorption abhängig:
   a) von der molekularen Structur der betreffenden Substanz,
   b) von dem relativen Alkaligehalt und der Concentration der Lösung,
   c) von der Dauer der Einwirkung.
2) Die Menge des absorbirten Sauerstoffs erreicht ein bestimmtes Maximum, das bei längerer Einwirkung nicht überschritten wird; auch wenn die entstandenen Produkte noch weiterer Oxydation fähig sind. So absorbirte die Dextrose nur 14,7 % die Harnsäure nur 9 % ihres Gewichts an Sauerstoff — die Verbrennung durch den molekularen Sauerstoff ist nie eine vollständige.
3) Einzelne organische Verbindungen, wie z. B. Dextrose und Eiweiss, werden gleichzeitig durch das Alkali durch Hydratation zersetzt, doch ist die Hydratation nicht das Primäre und Nothwendige. Die Sauerstoffabsorption ist von der Hydratation unabhängig.

Die Oxydationen durch den molekularen Sauerstoff verlaufen äusserst langsam, namentlich wenn das Alkali nicht als Hydroxyd, sondern als Carbonat und in solcher Verdünnung, wie im Thierkörper, angewendet wird. Um z. B. 1 Grm. Dextrose vollkommen zu CO_2 und H_2O zu verbrennen, bedarf es 1,288 Grm. Sauerstoff. Da nun bei einem Gehalt an Alkalicarbonat, wie er im Thierkörper ist (0,25 %), der Zucker innerhalb 15 Tage nur 0,12028 Grm. Sauerstoff absorbirte, so würde es 160 Tage bedürfen, damit so viel Sauerstoff absorbirt werde, als es für die vollständige Oxydation des Zuckers nöthig ist. Noch längere Zeitdauer ergiebt eine ähnliche Berechnung für das Eiweiss. Bei einem Gehalte von 0,5 % CO_3Na_2 absorbirte die 1proc. Eiweisslösung innerhalb 7 Tage 0,02478 Grm. Sauerstoff. Um 1 Grm. Lieberkühn'sches Eiweiss von der Zusammensetzung: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$

in Harnstoff, Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + O_{156} = (CON_2H_4)_6 + 38(H_2O) + 63(CO_2) + SO_3$ überzuführen, bedarf es für je 1 Grm. Eiweiss 1,03 Grm. Sauerstoff, wozu nach dem obigen Ansatze eine Zeit von 291 Tagen erforderlich wäre. Mit dieser äusserst langsamen Oxydation verglichen, ist die für die Oxydation von 1,82 Grm. Lophin zu benzoësaurem Ammoniak erforderliche Zeit von 20 Tagen noch verhältnissmässig kurz zu nennen. Um zu zeigen, welch verschwindend kleiner Menge einer phosphorescirenden Substanz und des Sauerstoffs es bedarf, um zu leuchten, hat Radziszewski[1]) 1,82 Grm. Lophin in 25 Ccm. concentrirter alkoholischer Kalilösung gelöst, worauf sie 20 volle Tage und Nächte in ihrer ganzen Masse leuchtete. Um die 25 Ccm. Flüssigkeit leuchtend zu erhalten, waren danach für je eine Stunde 0,00379 Grm. Lophin und 0,000607 Grm. Sauerstoff erforderlich.

Derartige Berechnungen haben vorwiegend deshalb Interesse, weil sie zeigen, auf wie äusserst langsamer Oxydation die physiologische Phosphorescenz beruht. Sie zeigen aber auch, dass zur Erklärung der energischen Sauerstoffabsorption in den lebendigen Geweben noch andere chemische Vorgänge in Betracht gezogen werden müssen. Man kann, und mit Recht, einwenden, dass im Thierkörper bei der grossen absorbirenden Oberfläche und der Bewegung des Blutes in den Capillaren die Absorption des molekularen Sauerstoffs in den dextrose-, eiweiss- und alkalihaltigen Geweben eine viel raschere sein muss, als wie in unseren Versuchen in verschlossenen Kolben, die nur von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurden. Wir sind auch der Ansicht, dass ähnlich wie eine 0,5proc. Dextrose + 0,25 % Sodalösung bei der Bruttemperatur Sauerstoff absorbirt, die Gewebssäfte des Thierkörpers bei gleichem Zucker- und Sodagehalt mit gleicher oder noch grösserer Intensität den molekularen Sauerstoff absorbiren müssen. Mit dieser Thatsache muss bei allen ferneren Untersuchungen über physiologische Verbrennung gerechnet werden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 203, 331.

Viele organische Materien aber, von denen wir sicher wissen, dass sie im Thierkörper vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, werden in alkalischer Lösung an der Luft nicht weiter oxydirt. Die aus dem Zucker entstandene Milchsäure wird in alkalischer Lösung bei der Bruttemperatur nicht verändert. Glykocoll, Leucin, Oelsäure absorbiren bei einem Sodagehalt von 0,25 % nach monatelangem Stehen kaum nennbare Mengen Sauerstoff, im Thierkörper werden sie dagegen in wenigen Stunden zu Kohlensäure und Wasser, resp. Harnstoff umgewandelt.

Die von verschiedenen Chemikern wiederholt gemachte Beobachtung, dass die meisten Verbindungen, die schon durch den Luftsauerstoff oxydirt werden, gleichzeitig auch das Sauerstoffmolekül in seine Atome spalten, veranlasste uns, zu prüfen, ob bei der Oxydation des Zuckers und der Harnsäure in alkalischer Lösung das Auftreten des atomistischen Sauerstoffs sich würde nachweisen lassen.

Da Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, welche beide bei Gegenwart oxydabler Materien atomistischen Sauerstoff abspalten — $H_2O_2 = H_2O + O$ und $O_3 = O_2 + O$ — zu Phenol oxydirt wird und minimale Mengen des letzteren durch Brom leicht nachzuweisen sind, so haben wir die Oxydation des Benzols als Reagens auf atomistischen Sauerstoff benutzt.

10 Grm. Traubenzucker wurden in 200 Ccm. 10 proc. Kalilösung gelöst und mit einigen Grammen reinen Benzols bei der Bruttemperatur unter häufigem Umschütteln an der Luft stehen gelassen. Nach 2 Tagen, wo der Zucker verschwunden war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, der alkalische Rückstand mit Aether geschüttelt, die abgegossene ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers und des Benzols mit SO_4H_2 angesäuert und aus kleiner Retorte destillirt. In dem Destillate war durch Brom kein Phenol nachweisbar.

Das gleiche negative Resultat erhielten wir, als Harnsäure und Benzol mit Alkalihydrat bei der Bruttemperatur bis zum Verschwinden der ersteren digerirt wurden. Wohl aber konnten wir die Oxydation des Benzols zu Phenol con-

statiren, als wir Benzol mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxydul bei der Bruttemperatur an der Luft stehen liessen. Namentlich bei der Oxydation des Kupferoxyduls in saurer Lösung findet reichliche Phenolbildung satt. Als wir frisch gefälltes Kupferoxydul mit einigen Grammen Benzol und verdünnter Salzsäure 6 Tage lang bei 40° digerirten und von Zeit zu Zeit verdünnte Salzsäure hinzusetzten, erhielten wir so viel Tribromphenol, dass man damit wohl Elementaranalysen hätte ausführen können. Offenbar entsteht hier, wie diess aus den kürzlich publicirten interessanten Versuchen Traube's[1]) hervorgeht, zuerst Wasserstoffsuperoxyd, durch welches Benzol, wie Leeds[2]) zeigte, zu Phenol oxydirt wird.

Da C. F. Kingzett[3]) bezweifelt, dass die von Leeds erhaltene Substanz wirklich Tribromphenol war, so wollen wir hervorheben, dass die bei der Oxydation des Benzols mittelst Kupferoxyduls erhaltene Substanz zweifellos Phenol ist. Das erhaltene, nach Phenol riechende Destillat färbt sich mit Eisenchlorid violett. Der durch Bromwasser entstandene Niederschlag löste sich beim Umschütteln leicht in Alkalien und wurde durch Salzsäure unverändert aus der Lösung gefällt. Eine andere, weniger empfindliche (als die mit Brom), aber für Phenol sehr charakteristische Reaction ist die Aurinbildung beim Erwärmen von Phenol und Salicyl- oder Paraoxybenzaldehyd mit concentrirte SO_4H_2. 1 Ccm. wässriger Phenollösung, die kaum noch durch Eisenchlorid gefärbt wird, mit einigen Körnchen Paraoxybenzaldehyd versetzt, erwärmt sich beim Vermischen mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure hinreichend, um Aurin zu bilden. Die Lösung färbt sich gelb, welche Färbung nach Uebersättigen mit Alkali schön rosa wird. Auch diese Reaction gab das, durch Oxydation des Benzols mit Kupferoxydul erhaltene Phenol in ausgezeichneter Weise. Wie einer von uns gemeinschaftlich mit Giacosa schon früher gezeigt hat[4]),

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 667.
[2]) Das. 1881, S. 975.
[3]) Chem. News 44, 229.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 325.

wird Benzol im Thierkörper nicht allein zu Phenol, sondern auch zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt. Sehr wahrscheinlich entstehen diese Substanzen neben dem Phenol in minimalen Mengen auch bei der Oxydation des Benzols durch Wasserstoffsuperoxyd, wodurch dann durch Zusatz von Brom nicht allein das Tribromphenol, sondern auch die Bromsubstitutionsproducte der Dioxyphenole entstehen.

Der Ort der Oxydationsprocesse im Thierkörper ist die lebendige protoplasmahaltige Zelle. Wir haben gezeigt, dass von den in den todten Zellen aufgefundenen Materien, wie Eiweiss, Dextrose, Fett und Lecithin, keine als solche, sondern nur vermöge des Alkali molekularen Sauerstoff absorbirt; auch scheint bei der Oxydation dieser Materien durch O_2 in alkalischer Lösung kein atomistischer Sauerstoff anfzutreten. Da durch zahlreiche Versuche erwiesen ist, dass das lebendige protoplasmatische Eiweiss Sauerstoff energisch absorbirt, so ist vor Allem in dem molekularen Bau derselben die Ursache seiner starken Affinität zu Sauerstoff zu suchen.

Es hat auch nicht an Vergleichen und Hypothesen gefehlt, um den Gegensatz zwischen dem beweglichen, lebendigen und dem inerten todten Protoplasmaeiweiss zu erklären. Es ist namentlich die Aldehydgruppe = CHO in organischen Verbindungen, die ohne Zweifel in zwei wesentlichen Punkten mit dem lebendigen Protoplasma übereinstimmt. Es ist dies: 1) die Oxydationsfähigkeit schon durch den molekularen Sauerstoff, wobei auch atomistischer Sauerstoff entstehen kann[1]) und 2) die Leichtigkeit, mit welcher mittelst der Aldehydgruppe Condensationen entstehen. Loew und Bokorny[2]) haben daher auch direct ausgesprochen, dass der Unterschied zwischen dem lebendigen und todten Protoplasma in der Anwesenheit, respective in dem Nichtvorhandensein, der Aldehydgruppen besteht.

Wir sind nicht der Meinung, dass die Sache so einfach

---

[1]) Nach Radenowitsch (Ber. Berl. chem. Ges. **1873**, S. 1208) entsteht bei langsamer Oxydation von Benzaldehyd an der Luft auch Wasserstoffsuperoxyd.

[2]) Die chemische Ursache des Lebens. München 1881.

und die Analogie zwischen Aldehyden und lebendigem, protoplasmatischen Eiweiss eine so vollkommene ist, als diess Loew und Bokorny anzunehmen scheinen. Ein wesentliches und charakteristisches Merkmal des lebendigen Protoplasma ist, dass es ohne Sauerstoff nicht existiren kann, während Aldehyde ihre Natur und Eigenschaften nicht im mindesten bei Ausschluss von Sauerstoff verändern. In völlig sauerstofffreien Medien können die spontanen Protoplasmabewegungen nur kurze Zeit, höchstens einige Stunden fortdauern. Kühne verdrängte in der feuchten Kammer die atmosphärische Luft durch gereinigten Wasserstoff. Süsswasseramöben lagen nach mehr als 24 Minuten langem Durchleiten des Gases völlig regungslos am Boden des Tropfens. Plasmodien von Myxomyceten, ebenso das Protoplasma von Tradescantiahaaren zeigten erst nach mehrstündigem Ueberleiten von H keine Bewegungen mehr, die aber schon wenige Minuten nach Luftzutritt wieder in vollem Gang waren. Noch nach 24stündigem Wasserstoffstillstand war Wiederbelebung von Plasmodien durch Luft möglich. — Contractile Zellen aus den Lymphsäcken des Frosches fand Engelmann erst nach zweistündigem Durchleiten von reinstem H durch die hermetisch schliessende feuchte Kammer bewegungslos, dabei meist kugelig. Ebenso Süsswasseramöben. Auch für verschiedene Arten von Flimmerzellen wurde das Sauerstoffbedürfniss von Engelmann nachgewiesen. Bei sehr langem Aufenthalt in reinem Wasserstoff stirbt das Protoplasma ab, meist unter Trübung, Vacuolenbildung, endlich Zerfall.[1])

Wir halten dafür, dass eben diese fortdauernde Umsetzung zwischen dem molekularen Sauerstoff und den Atomen im Molekül des Plasmas das charakteristische Merkmal des lebendigen, thierischen Protoplasmas ist. Möglich, dass in demselben gleichzeitig noch andere chemische Prozesse, wie Condensationen oder Hydratationen stattfinden und dass, wenn die dadurch entstandenen Produkte bei Ausschluss von Sauerstoff nicht wegoxydirt und als CO_2 entfernt werden,

[1]) Siehe hierüber Th. W. Engelmann, Physiologie der Protoplasma- und Flimmerbewegung in Hermann's Handb. d. Physiologie 1, 362 u. 400.

dies die Ursache des Absterbens des Protoplasma ist. Sicher ist es, dass wenn das thierische Plasma zu athmen aufhört, es in kürzerer oder längerer Zeit in den inerten oder todten Zustand übergeht. Ob das lebendige Plasma einzig und allein aus einem labilen Eiweissmolekül, also einem einzigen chemischen Individuum besteht, oder ob die Mitbetheiligung der anderen in jeder Zelle constant vorkommenden Substanzen, wie Lecithin, Fett, unorganische Materien u. s. w. an den chemischem Umsetzungen zum Leben unerlässlich ist, diess bleibt wohl noch längere Zeit eine offene Frage.

Wir haben oben die Nothwendigkeit des Sauerstoffs zum Leben der thierischen Zelle besonders hervorgehoben, weil uns Zellen bekannt sind, die auch bei völligem Sauerstoffausschluss leben können. Es sind diess die alkoholische Gährung bewirkende Hefe und die anaërobien Formen der Spaltpilze. Wohl bilden diese einzelligen Organismen Kohlensäure wie das lebendige Plasma der Thiere. Sie entnehmen aber den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, wenn ihnen kein atmosphärischer zu Gebote steht, entweder der Nährsubstanz selber, oder sie zerlegen das Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl. Auch gewisse pflanzliche Zellen können für kurze Zeit des Sauerstoffes entbehren, ohne sofort abzusterben, wie diess aus den bekannten Versuchen von Bellamy und Lechartrier hervorgeht; wonach frische Früchte bei Sauerstoffausschluss in einer Kohlensäureatmosphäre, ähnlich wie die Hefe aus Zucker, Alkohol bilden. Dass auch das thierische Plasma bei Sauerstoffmangel und namentlich bei niedrigen Temperaturen nicht sofort abstirbt, geht aus den Versuchen Pflüger's hervor, wonach Frösche bei absolutem Sauerstoffmangel viele Stunden lang leben können und gleichzeitig Kohlensäure ausscheiden. Aber wie die oben citirten Versuche Kühne's und Engelmann's zeigen, ist das Plasma der thierischen Zellen bei Ausschluss des Sauerstoffes für die Länge nicht lebensfähig und darin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Leben der anaërobien Spaltpilze und dem der thierischen Zellen.

Hoppe-Seyler hat den unglücklichen Versuch gemacht die Lebenserscheinungen höherer Thiere durch die Fäulniss

zu erklären. Nach ihm „soll (!) die Art der chemischen Processe bei der Fäulniss und im Leben (scl. der Thiere) übereinstimmen. Die Oxydationen in den Geweben kommen dadurch zu Stande, dass in den lebendigen Zellen Wasserstoff gebildet wird. Aber nur wo kein Sauerstoff dazutritt, findet Wasserstoffentwickelung statt. Bei hinreichendem Sauerstoffzutritt wird kein Wasserstoff frei, sondern er setzt sich mit dem molekularen Sauerstoff zu Wasser und atomistischem Sauerstoff um ($H_2 + O_2 = H_2O + O$), welcher letztere die Oxydationen bewirkt."

Wäre die Hypothese Hoppe-Seyler's richtig, so müsste consequenterweise bei fehlendem Sauerstoff, ähnlich wie in den Lebensprozessen der Spaltpilze, auch in den Zellen der Thiere Wasserstoff frei werden. Diess ist aber nicht der Fall. Wie die eben erwähnten Versuche Pflüger's[1]) zeigen, können Frösche bei niedrigerer Temperatur viele Stunden ohne jeden Sauerstoff leben, wobei sie Kohlensäure ausscheiden, aber von freiwerdendem Wasserstoff geschieht bei Pflüger keine Erwähnung. Valentin[2]) liess Frösche im abgeschlossenen Behälter mit der 5—$6\frac{1}{2}$ fachen Luftmenge ihres Rauminhalts längere Zeit bei Zimmertemperatur verweilen. In einem Versuche verzehrte der Frosch nach 29 Stunden fast allen Sauerstoff, so dass die Endluft nur 1,21 Vol. % Sauerstoff und 17,01 Vol. % Kohlensäure enthielt. Diese Luft enthielt aber keine Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff, auf die besonders geachtet wurde.

Dass aber Organismen wie Mykoderma aceti, Schimmelpilze u. s. w., welche in stark sauren Nährlösungen leben und gerade sehr intensive Oxydationen bewirken, nascirenden Wasserstoff bilden sollten, hält selbst Hoppe-Seyler[3]) für unwahrscheinlich und auch er sieht sich zu der Annahme genöthigt, dass diese Organismen „noch andere Spaltungsprodukte bilden müssen, die den Sauerstoff zu activiren vermögen."

Die Fäulniss ist nur eins der mannichfachen Mittel und

[1]) Pflüger's Archiv **10**, 251.
[2]) Zeitschr. f. Biologie (1878) **14**, 390.
[3]) Dessen physiologische Chemie, S. 985.

Wege, die den verschiedenen Formen des lebendigen Protoplasma's, Oxydationen zu bewirken, zu Gebote stehen. Wir wiederholen, es ist ungerechtfertigt, die chemischen Prozesse in den verschiedensten Zellen des Pflanzen- und Thierkörpers nach dem einzigen Muster der Lebenserscheinungen der Fäulnissbacterien modelliren zu wollen.[1])

Aus allem Vorhergehenden resultirt, dass die Function der die Oxydation bewirkenden Zellen zunächst darin besteht, sehr leicht oxydirbare, stark reducirende Materien zu bilden, unter welchen, wenn nicht als die einzige, so doch als die hauptsächlichste, das aus labilem Eiweissmolekül bestehende Plasma zu betrachten ist. Dieses Eiweissmolekül muss ebenso wie etwa Kupferoxydul oder Benzaldehyd schon durch molekularen Sauerstoff oxydirbar sein und gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abspalten, wodurch im Zellinhalt vorhandene, durch molekularen Sauerstoff nicht verbrennbare

[1]) In seinem Handbuch der physiol. Chemie S. 994 sagt Hoppe-Seyler von mir, dass ich den Gährungswasserstoff als einen anders wirkenden Körper, als den chemischen Wasserstoff ansehe. Der von Hoppe-Seyler herangezogene Passus lautet wörtlich: „Dass der fermentative Wasserstoff reducirend wirke, ist mir wohl bekannt. Nur bin ich mit Fitz einverstanden, dass es nicht richtig ist, dem Gährungswasserstoff so weitgehende Reductionswirkungen zuzuschreiben, wie dies von gewisser Seite geschieht.“ (Dies. Journ. [2] 23, 94.)

Jeder Leser wird einsehen, dass ich hiermit nur die Wirkungsenergie des Gährungswasserstoffes im Vergleich zu der bei anderen chemischen Processen entstehenden Wasserstoffs nicht gleichgestellt wissen will; denn es ist jedem einigermaassen routinirten Chemiker bekannt, dass viele Substanzen, welche z. B. nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure reducirt, durch nascirenden Wasserstoff aus Natriumamalgam nicht angegriffen werden. Diese Thatsache sucht Tommasi (Moniteur scientif. [3] 8, 829) dadurch zu erklären, dass je nach der Substanz, aus welcher nascirender Wasserstoff entwickelt wird, gleichzeitig Wärmewirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine grössere oder geringere Anzahl von Calorien verleihen. Trotz Hoppe-Seyler bleibt die Thatsache bestehen, dass der nascirende Wasserstoff je nach dem Material, woraus er entwickelt wird, verschiedene Reductionsenergie hat; und sein emphatischer Ausspruch: „Nencki stellt sich auf einen Standpunkt, der in Deutschland durch die schönen Arbeiten von Wöhler und Liebig schon vor vierzig Jahren überwunden wurde,“ ist daher ungerechtfertigt und wohl nicht bona fide für den der Sache unkundigen Leser berechnet. Nencki.

Substanzen, ähnlich wie in dem Versuche mit Kupferoxydul das Benzol zu Phenol, oxydirt werden. Ausser den Aldehyden können wir in der organischen Chemie eine Reihe von Substanzen, welche ebenso leicht oder noch leichter durch den molekularen Sauerstoff oxydirt werden, so z. B. die mehratomigen Phenole und namentlich die Leukoverbindungen der zahlreichen Farbstoffe. Alle diese Oxydationen verlaufen viel rascher in alkalischer Lösung und zweifellos ist die Gegenwart des Alkali für die Oxydation in thierischen Zellen nothwendig, wie dies schon aus den bekannten Untersuchungen Wöhler's[1]) hervorgeht. Pflanzensäuren, als solche dem menschlichen oder thierischen Organismus zugeführt, gehen zum grössten Theil unverändert in den Harn über, während die gleichen Säuren, in Form ihrer Alkalisalze verabreicht, zu kohlensaurem Alkali verbrannt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte J. Munk[2]) in seinen Versuchen über die Oxydationen bei den Herbivoren. Wird beim Pferd durch Zufuhr anorganischer Säuren die Alkalescenz des Blutes und der Gewebe so weit herabgedrückt, dass es, wie beim Carnivoren, zur Ausscheidung sauren Harns kommt, so wird vom eingeführten Phenol kaum $^3/_4$ so viel oxydirt, als sonst in der Norm. Wie Loew[3]) mit Recht hervorhebt, dürfte die Kenntniss der bis jetzt noch nicht dargestellten Aldehyde von Amidosäuren von grossem Werthe für die Beurtheilung der molekularen Structur des lebendigen Protoplasmas werden. Voraussichtlich sind sie in freiem Zustande nicht existenzfähig, indem sie im Entstehungszustande durch Anhydridbildung und Condensation in complexere Moleküle übergehen werden. Schon die Amidoketone der Fettreihe scheinen nicht darstellbar zu sein. Die sogenannten Nitrosoacetone von V. Meyer[4]), mit nascirendem Wasserstoff behandelt, gehen nicht in die Amidoketone, sondern unter Verdoppelung des Moleküls, in die

[1]) Zeitschr. f. Physiol. von Tiedemann u. Treviranus **1**, 138.

[2]) J. Munk, Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 17. August 1881.

[3]) Die chemische Ursache des Lebens, S. 5.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **1882**, S. 1047 u. 1165.

„Ketine“ über. Dagegen sind in der aromatischen Reihe das Amidoacetophenon, das Amidopropiophenon und Amidoresacetophenon in freiem Zustande bekannt. Viel mehr Aussicht auf Erfolg dürften Versuche zur Darstellung solcher Amidoaldehyde haben, in welchen der eine oder die beiden Wasserstoffe des Amids durch Säure- oder Alkoholradikale ersetzt sind.

Wie man sieht, sind die zu beantwortenden Fragen zunächst von den Fortschritten der Chemie abhängig, so von der Auffindung neuer, durch molekularen Sauerstoff oxydirbarer Materien, von der genauen Erkenntniss der dabei stattfindenden Umsetzungen, sowie von der Erforschung der Art und Weise, wie das Eiweissmolekül aus seinen nächsten Spaltungsprodukten aufgebaut ist. Bis wir den Oxydationsmechanismus in einer thierischen Zelle durch eine einfache Umsetzungsgleichung präcisiren können, müssen alle diese schwierigen Vorfragen auf dem Wege der chemischen Experimente beantwortet werden. Allein Vieles die physiologische Oxydation betreffende ist durch die Arbeiten früherer Forscher aufgeklärt worden und auch die Erkenntniss der noch zu erledigenden Fragen ist schon ein halber Erfolg. *Εστι δὲ τοῖς εὐπορῆσαι βουλομένοις προὔργου τὸ διαπορῆσαι καλῶς· ἡ γὰρ ὕστερον εὐπορία λύσις τῶν πρότερον ἀπορουμένων ἐστί, λύειν δ' οὐκ ἔστιν ἀγνοοῦντας τὸν δεσμόν.*“ (Est autem operae pretium aliquid facultatis habere volentibus, bene dubitare. Nam posterior facultas, solutio eorum est quae ante dubitata fuerunt: solvere autem non est, quum nodus ignoretur. Aristoteles. Metaphysicorum lib. II, cap. I.)

II.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Untersuchungen unsere Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Störung im menschlichen Stoffwechsel gelenkt wurde, bei welcher fast die gesammte Menge der eingeführten Kohlehydrate nicht verbrannt, sondern unverändert durch den Harn ausgeschieden wird — wir meinen die Zuckerharnruhr. Die uns als Nahrung dienenden Kohlehydrate werden durch die Verdauungssäfte zum grössten Theil in Dextrose übergeführt.

Da wir gefunden haben, dass schon bei einem Gehalt an Alkalicarbonat von 0,25 die Dextrose, wenn auch langsam, durch den Luftsauerstoff oxydirt wird und die Intensität der Oxydation mit steigendem Alkaligehalt zunimmt, so war es von Interesse, zu erfahren, wie bei möglichst gleichmässiger Nahrung und gleichzeitig gesteigertem Alkaligehalt der Gewebe die Zuckerausscheidung beim Diabetes sich gestalten wird. Nach den Versuchen Wöhler's werden pflanzensaure Alkalien zu kohlensauren oxydirt, wesshalb auch der darauf hin gelassene Harn Alkalicarbonate enthält und alkalisch reagirt. Da von den Kranken pflanzensaure Alkalien viel besser als kohlensaure vertragen werden, so haben wir in mehreren Fällen von Diabetes die Zuckerausscheidung nach Gebrauch von citronensaurem Natron untersucht. Das Ergebniss war, dass in Fällen von schwerem Diabetes ohne anderweitige Complicationen bei gemischter Kost das citronensaure Alkali keinen Einfluss auf die Zuckerausscheidung hat. Gleichzeitig sahen wir aber, dass die 24stündige Harnmenge der Patientin, an der wir diese Untersuchungen angestellt haben, constant sauer reagirte, trotzdem sie täglich 20 Grm. neutrales citronensaures Natron in refracta dosi erhielt. Unsere erste Vermuthung war, dass die Diabetiker pflanzensaure Alkalien, ebenso wie die Dextrose, nicht zu oxydiren vermögen und desshalb das unverändert in den Harn übergehende pflanzensaure Alkali die normale saure Reaction des Harns nicht verändert. Die Kranke erhielt hierauf 20 Grm. doppeltkohlensaures Natron täglich. Der Harn wurde alkalisch, aber die ausgeschiedene Zuckermenge wurde kaum merklich vermindert. Es wird dies am besten illustrirt durch die Mittheilung der erhaltenen Zahlen in einem Falle von schwerem Diabetes.

Die Patientin M. P., ein 16jähriges Mädchen, ist vor $3^1/_2$ Monaten erkrankt. Der quälende Durst und die Polyurie veranlassten sie, ärztliche Hülfe zu suchen, worauf sie in die hiesige medicinische Klinik aufgenommen wurde. Die Untersuchung der Kranken ergab, dass sie an der schweren Form der Diabetes litt, jedoch ohne jedwede Complication. Der stark zuckerhaltige Harn der Kranken färbte sich mit Eisen-

chlorid intensiv roth und wir haben später daraus auch Aceton dargestellt. Die Kranke wurde zunächst auf gemischte Kost gesetzt und die täglich ausgeschiedene Zuckermenge mittelst eines Wild'schen Polaristrobometers bestimmt.

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Prc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
1	4300 Ccm.	9,92 %	426,5 Grm.	Reaction des Harnes sauer, stark rothe Färbung durch Eisenchlorid.
2	5800 „	8,92 „	517,8 „	
3	5900 „	8,63 „	509,1 „	
4	5500 „	8,82 „	485,5 „	
5	5500 „	8,72 „	480,1 „	
	20 Grm. citronensaures Natrium pro Tag.			
6	6400 Ccm.	8,43 %	539,6 Grm.	Die 24stündige Harnmenge reagirt sauer, stark rothe Färbung durch Eisenchlorid. Durch Destillation des Harnes wurde Aceton erhalten.
7	6600 „	8,33 „	549,9 „	
8	7800 „	7,93 „	619,0 „	
9	6900 „	8,53 „	503,3 „	
10	7000 „	7,93 „	555,5 „	
11	7900 „	7,44 „	588,7 „	
12	7000 „	7,73 „	541,6 „	
	20 Grm. saures kohlensaures Natrium pro Tag.			
13	6500 Ccm.	7,53 %	490,0 Grm.	Reaction schwach alkalisch der Alkaligehalt des Harnes wurde an d. vier Tagen durch Titration mit Normalweinsäure bestimmt u. schwankte zwischen 4,57 Grm. bis 5,36 Grm. CO_3Na_2 pro Tag.
14	6800 „	7,14 „	485,6 „	
15	6400 „	7,34 „	469,8 „	
16	7300 „	7,14 „	521,3 „	

Um zunächst zu ermitteln, ob von den Diabetikern pflanzensaure Alkalien verbrannt oder unverändert ausgeschieden werden, wurden der Kranken nach zweitägiger Pause, während welcher der Harn seine normale saure Reaction annahm, 20 Grm. gährungsmilchsaures Natrium pro die und zwar in 2 Portionen zu 10 Grm. morgens und mittags verabreicht. Wir haben die Milchsäure der Citronensäure vorgezogen, weil sie viel leichter als die letztere aus dem Harn zu isoliren war und nach Lehmann[1]) die Milchsäure sich genau so wie die Pflanzensäure im Organismus verhält. Auf den Genuss von 2 Drachmen milchsauren Natriums fand Lehmann den Harn schon nach 2 Stunden alkalisch. Ferner

[1]) Wagner's Handwörterbuch der Physiologie. Braunschweig 1844. Bd. 2, S. 13.

injicirte er einem Hunde in die V. jugularis eine Drachme milchsaures Kali und fand nach einer Stunde den Harn dieses Hundes bereits alkalisch. Auch jetzt, nach Gebrauch von 20 Grm. milchsauren Natron reagirte der in 24 Stunden geleerte, zusammengemischte Harn der Patientin sauer. Wir hatten hier die Vorsicht, den unmittelbar nach Gebrauch des milchsauren Salzes in den ersten 3—4 Stunden gelassenen Harn auf seine Reaction zu prüfen. Diese Harnportionen waren nun stets alkalisch; aber der schon in der 6.—9. Stunde gelassene Harn reagirte wieder sauer. Durch Verabreichung von pflanzensauren Alkalien wird also der Harn bei Diabetikern, ähnlich wie bei Gesunden, alkalisch gemacht und die kurze Dauer der Alkalescenz würde eher für eine gesteigerte Intensität der Oxydation sprechen. Wir haben trotzdem den Harn von 4 Tagen, nachdem die Kranke 80 Grm. milchsaures Natron erhalten hatte, auf Milchsäure untersucht. Der Harn wurde auf vielen Schalen rasch zu Syrup verdunstet, der Rückstand mit SO_4H_2 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach Abdestilliren des Aethers einen syrupigen Rückstand, der nach Zusatz von wenig Wasser krystallinisch erstarrte. Die Krystalle waren Hippursäure und wogen nach dem Trocknen 2,6 Grm. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wurde mit kohlensaurem Blei gekocht, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Der jetzt erhaltene Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelblei mit Zinkhydroxyd gekocht. Die von überschüssigem Zinkoxyd filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess einen minimalen Rückstand, aus dem sich beim Stehen über SO_4H_2 eine unwägbare Menge glänzender, tafelförmiger Kryställchen abgeschieden hat; allem Anscheine nach hippursaures Zink. Milchsäure war in dem Harne nicht vorhanden und der Diabetiker verbrennt demnach ebenso wie der Gesunde, pflanzensaure zu kohlensauren Alkalien. Wir haben die interessante Thatsache, dass beim Diabetes die Intensität der Oxydationsprozesse nicht im mindesten herabgesetzt ist, noch auf eine andere Weise bestätigen können. In einer vor Kurzem von einem von

uns[1]) publicirten Arbeit wurde gezeigt, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und namentlich das Benzol, im Organismus des Menschen oder des Hundes nur langsam und schwer oxydirt werden. Nach Verabreichung von wenigen Grammen Benzol verbleibt dasselbe Tage lang in den Geweben und nur ein kleiner Bruchtheil wird zu Phenol resp. Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob in den Geweben des Diabetikers Benzol ebenfalls zu Phenol oxydirt wird. Nachdem wir constatirten, dass der Harn der Kranken kein Phenol enthielt, erhielt sie in einem Tage 6 Grm. Phenol in zwei Gaben, morgens und mittags. Die Patientin fühlte sich darauf unwohl, klagte über Uebelkeit und erbrach nach der zweiten Dose. Die darauf gelassene zusammengemischte Harnmenge von 24 Stunden betrug 5600 Ccm. Ein Liter des Harns wurde mit SO_4H_2 angesäuert und so lange destillirt, bis im Destillate durch Brom kein Phenol mehr nachweisbar war. Aus den vereinten Destillaten erhielten wir 0,7258 Grm. Tribromphenol, was auf 24stündige Harnmenge berechnet 1,3808 Grm. Phenol entspricht. Eine so grosse Phenolmenge erhielten wir bei den früheren Versuchen an gesunden Menschen nicht. Auch in den nächsten Tagen enthielt der Harn der Kranken reichlich Phenol, das erst am fünften Tage völlig verschwand. Von da ab wurde die Patientin auf Fleischkost und Carlsbader Brunnen gesetzt und ihre Krankengeschichte hat hier weiter kein Interesse. Ihr Zustand besserte sich, sie nahm an Körpergewicht zu und wurde nach zwei Monaten mit geringen Zuckermengen im Harn aus dem Spitale entlassen. Auch das milchsaure Natron hatte bei gemischter Kost keinen Einfluss auf die Zuckerausscheidung, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Proc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
		Nichts gegeben.		
17	6900 Ccm.	7,14 %	492,8 Grm.	
18	6195 „	7,73 „	479,7 „	

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 325.

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Proc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
		20 Grm. milchsaures Natron pro Tag.		
19	6750 Ccm.	7,93 %	535,6 Grm.	Der gemischte Harn von 24 Stdn. reagirt sauer und nur der in den nächsten 3 bis 6 Stdn. nach der Einnahme d. milchsauren Salzes reagirt alkalisch. Im Harne kein Phenol.
20	6400 „	7,93 „	507,9 „	
21	6900 „	7,93 „	547,5 „	
22	7200 „	7,63 „	549,9 „	
		Nichts gegeben.		
23	6700 Ccm.	7,93 %	531,7 Grm.	Im Harne kein Phenol.
		6 Grm. Benzol.		
24	5600 Ccm.	7,52 %	422,1 Grm.	Im Harne 1,38 Gr. Phen.
		Fleischdiät mit Karlsbader Wasser.		
25	3000 Ccm.	5,55 %	166,6 Grm.	Im Harne viel Phenol.
26	2850 „	2,48 „	70,6 „	Desgl.
27	3000 „	2,38 „	71,4 „	Minimale Mengen.
28	2650 „	2,77 „	71,6 „	Im Harne kein Phenol.

Das schwer verbrennbare Benzol wird also im Organismus des Diabetikers oxydirt, dagegen der so ausserordentlich durch Hydratations- und Oxydationsmittel zersetzbare Traubenzucker passirt den gleichen Organismus unverändert. Was sind die Ursachen dieses scheinbaren Widerspruchs? — Während die Dextrose unverändert ausgeschieden wird, unterliegt das nächste Spaltungsprodukt derselben — die Milchsäure, die schon durch Einwirkung von 0,3proc. Alkalihydroxydlösung oder Neurin bei der Bruttemperatur aus Traubenzucker entsteht, auch in grösseren Mengen dem Diabetiker zugeführt, einer vollständigen Oxydation. Das gleiche gilt um so mehr von den neben der Milchsäure entstehenden Produkten, denn nicht die Milchsäure, sondern die dabei auftretenden Nebenprodukte absorbiren in alkalischer Lösung mit grosser Intensität den atmosphärischen Sauerstoff. Der Gehalt des Blutes und wahrscheinlich auch der Gewebe an Alkali ist bei den Diabetischen, wie die Untersuchungen früherer Experimentatoren ergeben haben, nicht kleiner als wie bei Gesunden und durch Zufuhr von mehr Alkalicarbonaten wird die Zuckerausscheidung kaum merklich vermindert. Wir zweifeln nicht daran, dass, wenn der Diabetiker Zucker, genau so wie die verdünnten Alkali-

hydroxyde oder Ammoniumbasen in Milchsäure zu spalten vermöchte, er ihn hernach auch vollständig oxydiren würde.

Dass der Zucker, einem lebenden Thiere im langsamen Strome in eine Körpervene injicirt, zum grössten Theile unverändert wieder im Harne erscheint, ist eine vielfach bestätigte Thatsache. Injicirt man aber, wie dies zuerst Claude Bernard zeigte und Naunyn sowie seine Schüler es bestätigten, die gleiche Zuckerlösung und caeteris paribus in eine Mesenterialvene, so erscheint entweder gar kein Zucker oder nur minimale Mengen davon im Harn. Man hat früher angenommen, dass der in die Aeste der Pfortader injicirte Zucker in der Leber als Glykogen zurückgehalten werde. Aus den Versuchen Heidenhain's[1]) geht aber hervor, dass nur ein geringer Theil des Zuckers zu Leberglykogen wird, der grössere Theil dagegen eine anderweitige Umwandlung erleidet. Die von dem Verdauungskanale der Leber zugeführten löslichen Kohlehydrate werden in den Leberzellen in das in Wasser schwer lösliche Glykogen verwandelt, dort als solches zurückgehalten, von wo aus es nur allmählich in die Blutbahn übertritt und wieder zu Zucker umgewandelt wird[2]). Es ist zweifellos, dass die Regulirung dieses Ueberganges des Zuckers in die oxydirenden Gewebe von wesentlicher Bedeutung für die vollständige Verbrennung ist. Denn auch pflanzensaure Alkalien, auf einmal in grösserer Menge dem Organismus zugeführt, verbrennen nicht vollständig, sondern erscheinen im Harne zum Theil unverändert wieder[3]). Aber beim Diabetiker, der auch bei ausschliesslicher Fleischkost, also bis auf das Minimum reducirten Kohlehydratezufuhr, Zucker ausscheidet, kann der Uebergang des unverbrannten Zuckers in den Harn durch die Hypothese von gestörtem Regulations-

[1]) Maly's Jahresber. 1874, S. 291.

[2]) Siehe Naunyn, Beitr. zur Lehre vom Diabetes mellitus. Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakologie. 1874.

[3]) Vergl. z. B. G. Meissner u. C. U. Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866, S. 108.

verhältniss nicht erklärt werden. Warum der Zucker in dem sonst so kräftig oxydirenden Organismus des Diabetikers nicht als solcher verbrannt wird, dafür wissen wir keine Erklärung. Nicht minder räthselhaft ist die Thatsache, dass die gleichen Pflanzensäuren, die dem Organismus in Form ihrer Alkalisalze in nicht allzugrosser Menge auf einmal zugeführt, vollständig zu kohlensauren Alkalien verbrennen, aber in der Form als freie Säuren verabreicht, zum grössten Theil unoxydirt als Alkalisalze ausgeschieden werden. In den Geweben der Thiere findet sich je nach der Thierspecies mehr oder weniger disponibles Alkali, wesshalb auch freie organische Säuren dem Organismus zugeführt, neutralisirt und auch verbrannt werden. Erst bei grösserer Zufuhr der freien Säure, wo vielleicht, um sie zu neutralisiren, das disponible Alkali nicht ausreicht, sondern dem lebendigen Plasma entzogen wird, gehen die Säuren unverändert in den Harn über. Danach scheint es, als ob die Umwandlung unserer Nahrungsstoffe in Säuren, wonach sie durch das Alkalicarbonat des Blutes und der Gewebe zu neutralen Salzen werden, eine wesentliche Bedingung für ihre Verbrennung in dem Plasma der Gewebe ist. Wenn wir nun bedenken, mit welcher Leichtigkeit und durch wie gelinde Einwirkung Dextrose in Milchsäure übergeführt wird, so ist der Gedanke sehr nahe liegend, dass die Ursache des Diabetes mellitus in dem Unvermögen des Organismus: Traubenzucker in Milchsäure oder auch andere Säuren, wie z. B. die Glykuronsäure Schmiedeberg's zu verwandeln, liegt. Diese Vorstellung über das Wesen der Zuckerharnruhr ist nicht neu. Von ähnlichen Prämissen wie wir ausgehend, sprach Schultzen[1]) die Ansicht aus, dass beim Diabetes der Zucker deshalb unverändert ausgeschieden wird, weil das Ferment fehlt, dass den Zucker in der Norm in Milchsäure und Glycerinaldehyd spaltet. Die Ansichten Cantani's[2]) über die Ursache des Diabetes sind nahezu die gleichen und es ist

[1]) Berliner klin. Wochenschr. 1872. No. 35.

[2]) Der Diabetes mellitus von Arnaldo Cantani. Deutsch von S. Hahn. Berlin 1877.

gewiss interessant, dass ursprünglich, ohne jede Absicht, Untersuchungen über das Wesen der Zuckerharnruhr anzustellen, wir nur durch die Ergebnisse unserer Arbeit zur gleichen Ansicht über die Ursache dieser Krankheit gelangten. — Unsere nächste Aufgabe war, nach dem etwaigen Ferment zu suchen, das Zucker in Milchsäure verwandelt, sowie nach dem Orte seiner Entstehung. Es wurden successive Pankreas, Leber, Magen- und Darmmucosa klein zerhackt mit 5 proc. Traubenzuckerlösung unter Zusatz minimaler Mengen Soda bei der Bruttemperatur digerirt. Um die Fäulniss abzuhalten, enthielt die Zuckerlösung noch 0,5 % Phenol. Das Ergebniss war stets ein negatives. Die Flüssigkeit blieb schwach alkalisch und der Zucker war unverändert.

Von Hammarsten[1]) rührt die Angabe her, dass in der Magenschleimhaut ein milchsäurebildendes Ferment enthalten sei. Nach unseren Versuchen ist diese Angabe irrig und die Aufklärung des Irrthums sehr einfach. Um die Wirkung der Magensäure und des Pepsins auf den Milchzucker aufzuheben, hat Hammarsten Milchsäure mit Magenmucosa und verdünnter Natronlauge digerirt. Wie aber aus unsern Versuchen bekannt, wird Milchzucker ebenso wie die Dextrose, schon durch 0,5proc. Alkalihydroxydlösungen in Milchsäure verwandelt und es ist anzunehmen, dass die in den Versuchen Hammarsten's entstandene Milchsäure nicht von der Wirkung des Labschleims, sondern von der verdünnten Natronlauge herrührt. Wir wollen indessen auf Grund unserer bisherigen negativen Resultate die Frage nach der Existenz eines Milchsäureferments noch nicht als erledigt ansehen. Möglich, dass durch fortgesetzte Untersuchungen ein solches doch noch aufgefunden wird. Wir halten es für wahrscheinlicher, dass die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure nicht mittelst eines extrahirbaren Fermentes, sondern durch die chemischen Umsetzungen in der lebendigen Zelle geschieht und dass, ähnlich wie in den Zellen der Labdrüsen freie Salzsäure, so in den Zellen eines andern Organs freies

[1]) Maly's Jahresber. 1872, S. 124.

Alkalihydroxyd oder eine wie das Letztere wirkende Ammoniumbase entsteht.

Unter den Biologen dürfte A. Béchamp der einzige sein, dem die Erklärung der Milchsäurebildung im lebenden Thierkörper nicht schwer fällt. Nach ihm bewirken die in den Geweben enthaltenen Spaltpilzsporen, von ihm „Mikrozymas" genannt, diese Zersetzung. Bei allem Bestreben objectiv zu sein, können wir uns nicht zu der Ansicht bekehren, dass diese „Mikrozymas" die dienstbaren Gehülfen unserer Gewebe sein sollen. Vielmehr halten wir noch immer dafür, dass erst mit dem Tode unserer Gewebe für sie das Leben beginnt. Nach welchem chemischen Mechanismus die Mikrozymas aus Zucker Milchsäure bilden, dafür würde auch Béchamp keine Erklärung geben können.

Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben der Leukämischen;

von

Denselben.

Die von uns constatirte Thatsache, dass milchsaure Alkalien von Diabetikern und wie wir uns überzeugt haben auch von Gesunden, selbst in Dosen von 20 Grm. auf einmal verabreicht, vollständig verbrannt werden, steht im Widerspruch mit den Angaben früherer Autoren, wonach Milchsäure auch im normalen Harne sich findet. Lehmann, Brücke und zuletzt Langendorff und Mommsen[1]) geben an, durch die Untersuchung des Harns gesunder Personen von dem Vorkommen der Säure im nicht pathologischen Harne sich überzeugt zu haben. Nach Spiro findet sich Milchsäure im Harne Gesunder nach starken Muskelanstrengungen. Wir sahen uns deshalb veranlasst, den in der Literatur vorhandenen Angaben über die Milchsäure im Harn, soweit sie

[1]) Virchow's Archiv Bd. **69**, S. 467.

uns zugänglich waren, genauer nachzuforschen. Das Ergebniss davon war, dass nur in 2 Krankheiten, nämlich bei acuter Phosphorvergiftung von Schultzen und Riess[1]) und bei Trichinose von Wiebel[2]) aus dem Harne Milchsäure dargestellt und analysirt, also mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Die Angaben Spiro's[3]), der in Hoppe-Seyler's Laboratorium arbeitete, beruhen auf folgendem analytischen Nachweise: „Die nach dem Kochen der ätherischen Auszüge des Harns mit Zinkhydroxyd und Eindampfen des Filtrats erhaltenen Rückstände wurden mit kleinen Mengen Alkohol und Aether gewaschen; es ist aber sehr schwer die Substanzen von harzartigen Stoffen, die dabei erhalten werden, zu befreien; ich kann auch nicht mit Gewissheit sagen, ob ich eine krystallisirte Substanz vor mir hatte; in Portion A A′ schien es der Fall zu sein. Portion A + A′ (2025 Ccm.) lieferte 0,073 Grm. Substanz mit 13,7 % Krystallwasser und 18,3 % Zn (entspricht 0,050 milchsaurem Zink). Portion B + B′ (2825 Ccm.) lieferte 0,032 Substanz mit 6,2 % Krystallwasser und 23,0 % Zn."

Spiro kann also nicht einmal sagen, ob die minimalen und für Analysen jedenfalls unzureichenden Mengen seines Zinksalzes krystallinisch waren. Milchsaures Zink enthält 26.75 % Zn. Spiro fand in seinen Präparaten 18,3 resp. 23,0 % Zn. Er selbst bezeichnet seine Analysen als „Probeversuch" und legt naiverweise das Hauptgewicht auf die erste Krystallwasserbestimmung, welche „so ziemlich auf fleischmilchsaures Zink stimmt" (gefunden 13,7 %, berechn. 12,9 %) Allem Anscheine nach hat Spiro benzoësaures oder hippursaures Zink mit Harz vermengt analysirt und wir würden nicht auf diese Angabe hin auch nur die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Milchsäure im Harn nach Muskelanstrengung als erbracht ansehen, wie dies Salkowski u. Leube[4]) thun.

Alle übrigen Angaben über Milchsäure im Harne bei

---

[1]) Annalen d. Charité-Krankenhauses zu Berlin. Bd. 15 (1869).
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 139.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 118.
[4]) Die Lehre vom Harn, S. 125 u. 347.

Gesunden und Kranken beschränken sich auf nichts beweisende Darstellung von Krystallen durch Kochen des Aetherextractes mit Zinkhydroxyd und deren mikroskopische Besichtigung; nachdem der Harn vorher in mehr oder weniger zweckmässiger Weise verarbeitet wurde. Auf derartigem Nachweise beruhen die Angaben von Moers u. Muck[1]) und Langendorff u. Mommsen[2]) über Milchsäure im Harne bei Osteomalacie, sowie die von Jacubasch[3]) über das Vorkommen von Milchsäure im Harne von Leukämischen und so erklären sich die widersprechenden Ansichten hierüber, denn Schmutziger[4]) suchte vergeblich nach Milchsäure im Harne bei puerperaler Osteomalacie und Salkowski[5]) konnte selbst in grossen Mengen leukämischen Urins (in dem von 5 Tagen vereinten) keine Milchsäure auffinden, obgleich er sich von der Zweckmässigkeit seiner Untersuchungsmethode durch Controlversuche überzeugte.

Um uns jedoch selbst Aufklärung über das Vorkommen von Milchsäure bei Krankheiten zu verschaffen, haben wir bei einer Patientin mit lienaler Leukämie die nachfolgenden Untersuchungen angestellt. Professor Lichtheim, welcher mit viel Interesse uns dabei unterstützte, theilte uns über den Fall selber Folgendes mit:

Die Patientin M. F., 23 Jahre alt, ist seit einem Jahre in der medicinischen Klinik in Behandlung. Schon bei der Aufnahme zeigte sich, obgleich das Allgemeinbefinden noch gut war, dass dieselbe einen sehr grossen Milztumor hatte, welcher den Rippenbogen um mehr als handbreit überragte. Die Zahl der weissen Blutzellen war erheblich vermehrt. Wiederholte Zählungen ergaben auf sieben rothe ein weisses Blutkörperchen. Während der ersten Woche ihres Spitalaufenthaltes wuchs der Tumor ausserordentlich rasch. Nach 5 Wochen reichte die Spitze der Milz bis nahezu an das Poupart'sche Band und überragte nach rechts hin die Mittel-

[1]) Deutsches Archiv für klin. Med. **5**, 485 (1869).
[2]) Virchow's Archiv **69**, 452.
[3]) Das. **43**, 212.
[4]) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften **1875**, S. 946.
[5]) Virchow's Archiv **52**, 58.

linie. Der grösste Durchmesser betrug damals 30 Cm. Nachher wuchs der Tumor langsamer. Gegenwärtig beträgt sein grösster Durchmesser 38 Cm.; auch die Zahl der weissen Blutzellen hat erheblich zugenommen. Das Verhältniss von rothen zu weissen ist = 2,9 : 1. Das allgemeine Befinden hat sich erheblich verschlechtert. Abmagerung, hochgradige Blässe und hochgradige Muskelschwäche sind vorhanden. Sie zeigt eine hochgradige, doppelseitige, leukämische Retinitis. Nennenswerthe hämorrhagische Symptome sind bei ihr nie beobachtet worden.

Der Harn der Kranken, den wir etwa während 6 Wochen täglich untersuchten, enthielt kein Eiweiss, reagirte sauer und sedimendirte stark. Die Menge des in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffs, der nach der Pflüger'schen Methode bestimmt wurde, betrug 18—20 Grm. und schwankte nur wenig; ebenso Kochsalz, wovon die 24stündige Menge zwischen 9—12 Grm. variirte. Harnsäure war erheblich vermehrt. Durchschnittlich 1 Grm. in 24 Stunden. Im maximum 1,8 Grm. im minimum 0,6 Grm. Auf Xanthinkörper wurde der Harn nicht untersucht. Zu erwähnen wäre noch, dass das Blut der Kranken, durch einen Lanzettenstich entnommen und sofort mit Lakmuspapier geprüft, alkalisch reagirte.

Es wurde nun zunächst der bei gemischter Kost gelassene Harn von 6 Tagen, etwa 5 Liter, verdunstet und genau so wie in der vorigen Abhandlung angegeben, verarbeitet. Aus der geringen Menge des nach Kochen mit Zinkhydroxyd erhaltenen Rückstandes, erhielten wir zwar nach 2tägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vereinzelte Blättchen und nadelförmige Krystalle. Die Nadeln hatten eher das Aussehen von Harnstoff. Sie verschwanden auch, als dem mikroskopischen Präparate ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurde und statt deren traten undeutliche, gezackte Blättchen auf; auch entwickelte der Rückstand, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak. In der That gehen minimale Mengen Harnstoff, namentlich wenn Rückstände von viel Harn mit grossen Mengen Aether extrahirt werden, in den Letzteren über. Milchsaures Zink erhielten wir nicht.

Wir haben diesen Versuch noch einmal wiederholt und

zwar als die Kranke auf ausschliessliche Pflanzenkost gesetzt wurde. In dem Harne war auch jetzt keine Milchsäure zu finden, obgleich wir 6 Liter desselben verarbeiteten.

Der bündigste Beweis aber, dass diese Leukämische keine Milchsäure ausschied, ist die Thatsache, dass sie nach Verabreichung von milchsaurem Alkali dasselbe, genau so wie die Gesunden, vollständig verbrannte. Die Kranke erhielt während 2 Tagen 20 Grm. milchsaures Natrium pro die, in Dosen von 10 Grm. Der bis dahin stark saure Harn wurde alkalisch und in der darauf gelassenen 48stündigen Harnmenge gelang es uns nicht auch eine Spur von Milchsäure aufzufinden. Es fiel uns nur auf, dass während bei den Diabetischen der schwach saure Harn nach Gebrauch von milchsaurem Natron nur in den ersten Stunden darauf alkalisch reagirte, die 24stündige Harnmenge der Leukämischen stark alkalisch war und erst in der 30sten Stunde nach der letzten Aufnahme des milchsauren Salzes die Reaction des gelassenen Harnes wieder sauer wurde.

Die wesentlichste Veränderung bei der Leukämie ist neben dem Milztumor die enorme Vermehrung der weissen Blutzellen im Blute, wodurch auch entsprechend der Hämoglobingehalt desselben herabgesetzt wird. Nach Quincke's[1]) Bestimmungen enthalten bei Gesunden 100 Cm. Blut etwa 14,5 Grm. Hämoglobin. In einem Falle von lienaler Leukämie enthielt das Blut nur 5,8 % Hämoglobin. Die rothen Blutkörperchen sind nur die Träger des Sauerstoffs zu den Geweben. Da die Oxydationen in dem Plasma der lebendigen Gewebe geschehen und dasselbe bei Leukämischen nicht wesentlich verändert zu sein scheint, so kommt es hauptsächlich darauf an, ob der für die Oxydationen nothwendige Sauerstoff in hinreichender Menge den Geweben zugeführt wird. In den bekannten Versuchen von Pettenkofer und Voit war die Menge des von einem Leukämiker aufgenommenen Sauerstoffs und ausgeschiedener Kohlensäure nicht anders als wie bei einem Gesunden. Bei der acuten Phosphorvergiftung ist der Hämoglobingehalt des Blutes nicht

[1]) Virchow's Archiv 54, 537 (1872).

herabgesetzt. Quincke (l. c.) fand ihn in einem Falle von Phosphorintoxication mit tödtlichem Ausgang = 14,9 % und doch gehen in den Harn bei dieser Krankheit ausser Fleischmilchsäure noch Leucin, Tyrosin und peptonartige Materien über. Das Plasma der Gewebe ist wesentlich verändert worden und hat die Fähigkeit: Oxydationen zu bewirken, eingebüsst. Auch bei der Trichinose scheint durch die Ablagerung der Parasiten im Muskelplasma die Oxydationsfähigkeit desselben sehr herabgesetzt zu sein. Der Uebergang der Milchsäure bei Krankheiten in den Harn, der übrigens auch in den beiden letzteren Krankheiten nicht constant ist, wäre demnach in erster Instanz die Folge der aufgehobenen, resp. herabgesetzten Oxydationsfähigkeit des lebendigen Protoplasma. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, wäre es sehr wohl begreiflich, dass bei Kachexien in Folge verschiedenster Krankheiten Milchsäure in den Harn übergehen kann. Wir sind auch weit davon entfernt, zu behaupten, dass ausser bei Trichinose und acuter Phosphorvergiftung Milchsäure im Harne nicht vorkomme, halten aber den Beweis dafür noch nicht für erbracht. Wenn z. B. Langendorff u. Mommsen schon beim Verarbeiten von 100 Ccm. des Harnes Krystalle des milchsauren Zinks „in ziemlich reicher Zahl" (l. c. S. 466) erhielten, so wäre es doch eine Kleinigkeit, lieber ein Liter des gleichen Urins zu verarbeiten, um das Zinklaktat in hinreichender Menge wenigstens für eine Zinkbestimmung darzustellen. Kein physiologischer Chemiker kann zugeben, dass durch das Kochen der ätherischen Harnextracte mit Zinkhydroxyd und die mikroskopische Auffindung rhombischer Krystallnadeln in den eingetrockneten Rückständen der Beweis für das Vorhandensein der Milchsäure geliefert ist. Aus dem angesäuerten Harn gehen in den Aether verschiedene, namentlich aromatische Materien über, deren Zinksalze sehr wohl mit der Milchsäure verwechselt werden können. Gerade der Umstand, dass Langendorff und Mommsen schon aus 100 Ccm. Urin gesunder Individuen milchsaures Zink erhalten haben wollen, macht ihre Angaben höchst unwahrscheinlich.

Um zu sehen, ob unsere schon sehr kachektische leukämische Patientin in Bezug auf Oxydationsvermögen in jeder Hinsicht sich gleich den Gesunden verhalte, erhielt die Kranke innerhalb 24 Stunden 2 Grm. Benzol; nachdem wir vorher noch constatirten, dass ihr Harn vor der Benzoleingabe kein Phenol enthielt. Die hierauf gelassene 24stündige Harnmenge enthielt nur 0,171 Grm. Phenol, also im Verhältniss zu Gesunden eine sehr geringe Menge. Das Auffallendste war aber, dass der in nächstfolgenden 24 Stunden gelassene Harn keine Spur Phenol mehr enthielt. Nach einer Pause von 3 Tagen wurden der Kranken 6 Grm. Benzol pro die in 3 Dosen verordnet. Die Patientin erbrach nicht, klagte aber über Magenschmerzen. Die 24stündige Harnmenge enthielt darauf nur 0,125 Grm. Phenol und schon 20 Stunden nach der letzten Benzolgabe war im Harn kein Phenol mehr. Der Unterschied mit den früher bei Gesunden und der diabetischen Patientin ist höchst auffallend im Vergleich mit den bei der leukämischen Patientin erhaltenen Zahlen. Die Fähigkeit Benzol zu oxydiren ist bei der leukämischen Kranken enorm herabgesetzt. Es wird von hohem Interesse sein, zu erfahren, ob dieses Verhalten in allen Fällen von Leukämie sich gleich bleibt und ferner, ob bei acuter Phosphorvergiftung, wo wir allen Grund haben, anzunehmen, dass hier die Oxydation darniederliegt, Benzol überhaupt noch zu Phenol oxydirt werde.

Bern, im Juni 1882.

Zur Geschichte der basischen Fäulnissprodukte;

von

M. Nencki.

In dem letzten Hefte der Comptes rendus (94, S. 1601) beschreiben A. Gautier u. A. Étard zwei von ihnen bei der Fäulniss des Fischfleisches (Makrele) isolirten basischen Produkte. Die erste aus den Chloroformextracten erhaltene

Base wird als isomer dem Parvolin = $C_9H_{13}N$, die zweite als dem von Cahours u. Étard aus Nicotin erhaltenem Hydrocollidin isomere Verbindung bezeichnet und ihr die Formel $C_8H_{13}N$ beigelegt.

Ich will hier die als dem Parvolin isomer bezeichnete Substanz unberücksichtigt lassen, obgleich die von den Verfassern mitgetheilten analytischen Belege wenig mit der Theorie stimmen. (Gef. in Chloroplatinate N 5,1 %; Pt 29,3 %, ber. N 4,1 %; Pt 28,5 %.) Dagegen das zweite von Gautier u. Étard erhaltene Alkaloïd ist bereits vor 6 Jahren von mir dargestellt und analysirt worden. Allerdings hat das Produkt von mir die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ und nicht die von Gautier u. Étard vorgezogene Formel $C_8H_{13}N$. Aber auch die von ihnen mitgetheilten Zahlen stimmen viel besser mit der Formel $C_8H_{11}N$ überein. Ueber die Eigenschaften der beiden Basen sagen die Herren Folgendes: Ce sont des liquides huileux, incolores, bleuissant le tournesol, saturant les acides forts, donnant avec les acides nitrique, chlorhydrique, le ferricyanure de potassium et les sels ferriques, les réaction des ptomaïnes; précipitant par le brome, l'iode, les phosphomolybdates, etc. Elles se resinifient assez rapidement .... l'odeur de ces alcaloïdes est faible, mais tenace, et rappelle l'aubépine, l'hydrocollidine et amylamine. Und weiter in Bezug auf die Base $C_8H_{11}N$: L'acaloïde provenant des derniers extraits chloroformiques fractionnés bout vers 210°. Sa densité à 0° est de 1,0296. Il donne un chlorhydrate en fines aiguilles, amer. Son chloroplatinate, jaune pâle, est cristallisé et peu soluble. Il se redissont à chaud et se prend en aiguilles, recourbées. Le chloro-aurate est très instable. La base répond à la formule $C_8H_{13}Az$. Les analyses du chloroplatinate nous ont donné C = 30,1 et 29,9; H = 3,8 et 3,7; Az = 5,4; Pt = 29,1. Le calcul, pour $(C_8H_{13}AzHCl)_2PtCl_4$, exige C = 29,3; H = 4,2; Az = 4,2; Pt = 29,7. La formule $C_8H_{11}Az$ répondrait mieux à nos analyses; mais le point d'ébullition, l'odeur, la viscosité et les propriétés générales raprochent si complétement cette base de l'hydrocollidine que M. M. Cahours et Étard ont dérivée de la nicotine, que nous n'avons pu hésiter sur la

composition de notre seconde ptomaïne, d'ailleurs isomérique avec celle de ces derniers auteurs.

Da meine Arbeit über diesen Gegenstand in keiner chemischen Zeitschrift, sondern als akademische Festschrift zum 40jährigen Jubiläum des Professor Valentin gedruckt wurde[1]) und wenig bekannt zu sein scheint, so will ich daraus das auf die Base $C_8H_{11}N$ Bezügliche hier anführen.

Ich erhielt dieselbe, als ich 200 Grm. Ochsenpankreas mit 600 Grm. Gelatine in 10 Liter Wasser gelöst 5 Tage lang bei 40° faulen liess. Die Flüssigkeit wurde sodann zur Verjagung der flüchtigen Fettsäuren mit Schwefelsäure destillirt. Da beim Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Barythydrat neben dem ammoniakalischen noch ein anderer, nicht unangenehmer, aromatischer Geruch wahrnehmbar wurde, so habe ich die verfaulte Flüssigkeit mit Barythydrat destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. „Die salzsaure Lösung verdunstet, hinterliess neben Salmiakkrystallen auch ein in rhombischen Nadeln krystallisirendes Salz, das durch Krystallisation aus absolutem Alkohol von Salmiak frei erhalten wurde. Um die Base zu isoliren, wurde das salzsaure Salz mit Natronlauge zersetzt, worauf sie sich als ölige Schicht abgeschieden hat. Durch Schütteln mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt ich so die ölige Base von dem eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Sie absorbirte stark Kohlensäure an der Luft und nach längerem Stehen bildete sich das Carbonat als eine blättrig krystallinische Masse. Das kohlensaure Salz wurde von Neuem in Salzsäure gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid gefällt. Das abgeschiedene Platinsalz, in heissem Wasser leicht, in kaltem nur sehr wenig löslich, liess sich sehr leicht umkrystallisiren und erwiess sich unter dem Mikroskope als durchaus homogen, aus schönen flachen Nadeln bestehend. Die Analysen des Chloroplatinates gaben folgende Zahlen: C 28,68; H 3,99; Pt 30,17.

---

[1]) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas, von M. Nencki. Bern 1876. Im Commissionsverlag der J. Dalp'schen Buchhandlung.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel eines Platinsalmiaks von der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2\,2(HCl)\,PtCl_4$, welche C 29,33; H 3,67; N 4,27 und 30,16 Pt verlangt. Eine flüchtige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ ist das von Anderson[1]) aus dem Dippel'schen Oele erhaltene Collidin. Diese Base wurde später von Ador u. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol auf 120°—130° erhalten und fast gleichzeitig fand Krämer, dass Aethylidenchlorid mit wässerigem NH_3 auf 160° erhitzt, dieselbe Base in grosser Menge und in sehr reinem Zustande liefert. Der Beschreibung nach scheint mir das Aldehyd-Collidin mit dem Anderson'schen identisch zu sein, wenn auch kleine Differenzen in der Beschreibung der Eigenschaften, wie sie von Anderson angegeben werden und dem Aldehyd-Collidin von Baeyer[3]) hervorgehoben werden. Bei der Leichtigkeit, mit der man nach der Methode Krämer's Collidin bereiten kann, habe ich die Base in grösserer Quantität dargestellt, um sie mit der von mir erhaltenen vergleichen zu können. Schon der Geruch, die bedeutend leichtere Löslichkeit meiner Base in Wasser und die verschiedene Krystallform des Platinsalzes zeigten zur Genüge, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sein können. Charakteristisch namentlich ist der Unterschied beim trocknen Erhitzen der beiden Platinsalze. Wird das Salz der Base aus Leimfäulniss trocken erhitzt, so entweicht ein mit russender Flamme brennendes Oel von eigenthümlichem, dem Xylol oder Cumol ganz ähnlichem Geruch. Bei dem Collidinplatinsalmiak konnte ich nichts derartiges bemerken. Unwillkührlich drängt sich der Gedanke auf, dass hier eine aromatische Base, vielleicht von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2-NH_2\end{cases}$$

vorlag."

Ich war also der Erste, der die Base, die jetzt als

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **49**, 358.
[2]) Das. **155**, 297.
[3]) A. a. O. S. 299.

„Ptomaïn" bezeichnet wird, in reinem Zustande darstellte, analysirte und nachwiess, dass sie mit Aldehyd-Collidin isomer ist. Auf die im Jahre 1875 publicirte Mittheillung von Moriggia u. Battistini: „Ueber das Leichengift"[1]), sowie die ersten im Jahre 1876 publicirten Mittheilungen von Selmi, Casali und Pesci[2]) „Ueber die Leichenalkaloïde", konnte ich natürlich keine Rücksicht nehmen, da die genannten Autoren blos Reactionen, aber keine Angaben über die Zusammensetzung ihrer Substanzen mittheilten. Ich bin noch heute der Ansicht, dass das von mir erhaltene Alkaloïd eine aromatische Base, wahrscheinlich ein Isophenyläthylamin $= C_6H_5 - CH\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$ ist. Möglich, dass das Alkaloïd bei der Fäulniss aus dem Tyrosin nach der Gleichung $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}N + CO_2 + O$ entsteht. Die Sauerstoffentziehung neben Kohlensäureabspaltung hat nichts Auffallendes. Noch kürzlich zeigte Freund[3]), dass durch die Spaltpilze Glycerin durch Sauerstoffentziehung in Trimethylenglycol verwandelt wird.

$$\begin{matrix}CH_2\text{-}OH\\CH\text{-}OH\\CH_2\text{-}OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\text{-}OH\\CH_2\\CH_2\text{-}OH\end{matrix} + O.$$

Die von Gautier u. Etard als dem Parvolin isomer bezeichnete Base hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_9H_{11}N$ und stehen beide Basen in nahem Verhältniss zu Skatol und Indol.

$$C_9H_{11}N + O = C_9H_9N + H_2O$$
$$C_8H_{11}N + O_2 = C_8H_7N + 2H_2O.$$

Betonen möchte ich, dass unter den zahlreichen bis jetzt isolirten aromatischen Fäulnissprodukten kein einziges erhalten wurde, das mehr als 9 Kohlenstoffatome, also nicht mehr als Tyrosin, enthält.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch aus der oben erwähnten Arbeit anführen, dass in denjenigen Fällen, wo bei

[1]) Maly's Jahresber. f. d. Jahr 1875, S. 77.
[2]) Das. 1876, S. 79.
[3]) Wiener Academieberichte Bd. 84, 2. Abthlg. Jahrg. 1881.

der Gelatinefäulniss kein Glykokoll erhalten wurde, ich ein anderes Produkt isolirte, welches, nachdem aus der faulen Flüssigkeit die Basen durch Baryt, die flüchtigen Fettsäuren durch Schwefelsäure verjagt wurden, beim Verdunsten der schwach schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbade sich in grossen blättrigen Krystallen ausschied, das ich als ein schwefelsaures Salz einer neuen Substanz erkannte. Durch Kochen mit CO_3Pb wurde dies Salz zersetzt, von Spuren gelösten Bleis durch SH_2 befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein dicker, farbloser Syrup (von ekligem, bitterem Geschmack), der auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde, jedoch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert von Neuem das schwefelsaure Salz lieferte.

Ich habe seither mindestens 20 Versuche wiederholt, in der Hoffnung den Körper, den ich für eine krystallisirte Verbindung des Leimpeptons mit Schwefelsäure hielt, wieder darstellen zu können, jedoch ohne Erfolg. Es ist mir wahrscheinlich, dass diese Substanz aus dem Leim durch eine besondere, nicht häufig vorkommende Species der Spaltpilze entsteht. In dieser Hinsicht sind die Erfolge der Mikrographen reine Spaltpilzculturen, wie z. B. der Milzbrandbacillen, zu erhalten, von Wichtigkeit und vielleicht wird es mir noch in der Zukunft gelingen, durch Anwendung einer isolirbaren Spaltpilzspecies die obige Substanz wieder zu erhalten.

Bern, im Juni 1882.

Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole;

von

Faustin Rasiński.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von M. Nencki u. N. Sieber[1]) über die Verbindungen der Fettsäuren mit Phenolen publicirten Untersuchungen.

Während aus Ameisensäure und Phenolen durch Erhitzen mit Chlorzink die homologe Reihe der Aurine entsteht, bildet, wie aus den genannten Untersuchungen bekannt, Essigsäure, mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, zunächst Oxyacetophenone, welche erst durch weitere Condensation unter Austritt von Wasser in Farbstoffe übergehen:

$$\underbrace{C_2H_3O.OH}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_6H_3(OH)_2}_{\text{Resorcin}} = \underbrace{C_6H_3(OH)_2\text{-}C_2H_3O}_{\text{Resacetophenon}} + H_2O.$$

$$\underbrace{2\,C_8H_8O_3}_{\text{Resacetophenon}} = 2\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_4}_{\text{Resaceteïn}}.$$

Wie schon von Nencki u. Sieber hervorgehoben wurde, könnte das Resaceteïn seiner empirischen Zusammensetzung nach als homolog dem Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$, dem Farbstoffe des Campecheholzes angesehen werden. In der That hätte aus dem von den genannten Chemikern dargestellten Gallacetophenon nach dem Vorgange der Resaceteïnbildung ein Körper von der Zusammensetzung des Hämateïns entstehen müssen.

$$\underbrace{2\,C_6H_2(OH)_3\text{-}CO\text{-}CH_3}_{\text{Gallacetophenon}} = 2\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_6}_{\text{Hämateïn}}.$$

Durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink wurde auch ein Farbstoff erhalten, der in Säuren mit gelber, in Alkalien mit schön violetter Farbe löslich, jedoch äusserst

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 537, **25**, 273.

unbeständig war. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft augenblicklich und wird ähnlich wie Pyrogallol rasch durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt. Wenn demnach die künstliche Darstellung des Blauholzfarbstoffes auf diesem Wege nicht zu realisiren war, so war es doch von Interesse, die Bildung der Farbstoffe aus Essigsäure und Phenolen einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, namentlich um die Art der Condensation von Essigsäure mit Phenolen im Vergleich mit der von Ameisensäure kennen zu lernen.

Phenacetein.

Durch Erhitzen von Phenol mit Eisessig und Chlorzink wurde von Nencki u. Sieber[1]) ein rother unbeständiger Farbstoff erhalten. Seine Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche nur annähernd der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ entsprachen. Ich habe zu wiederholten Malen unter Aenderung der relativen Mengen von Eisessig, Phenol und Chlorzink den Körper in reinem Zustande, jedoch ohne Erfolg, darzustellen versucht. Ich gelangte aber zu gewünschtem Ziele, als ich Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzte. Folgendes Darstellungsverfahren ist das zweckmässigste. 10 Grm. Phenol, 20 Grm. Essigsäureanhydrid und 20 Grm. Chlorzink werden 20—30 Minuten lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit vielem Wasser durch Decantation gewaschen und das hinterbliebene grünlich metallisch glänzende Harz mit etwa 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt. Das Harz löst sich darin allmählich auf. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich nach 24stündigem Stehen in der Kälte noch viel dunkles Harz aus, welches von neuem abfiltrirt wird. Wird jetzt das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich der Farbstoff in amorphen rothen Flocken ab. Der Körper wird nur dann rein erhalten, wenn die salzsaure Lösung ganz verdünnt ist, und die Säure nicht vollständig durch Ammoniak neutralisirt wird. Der abgeschiedene und auf dem Filter gut ausgewaschene Farbstoff wurde

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 546.

zuerst über Schwefelsäure, sodann im Luftbade bei 105° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Analysen der von zwei verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate ergaben folgende Zahlen:

0,2071 Grm. Substanz gaben 0,6141 Grm. CO_2 und 0,0959 Grm. H_2O oder 80,87 % C und 5,14 % H.

0,1935 Grm. Substanz gaben 0,5744 Grm. CO_2 und 0,0952 Grm. H_2O oder 80,96 % C und 5,46 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{16}H_{12}O_2$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	81,35 %	80,87 %	80,96 %
H	5,09 „	5,14 „	5,46 „

Die Entstehung dieser Substanz, die also dem Resaceteïn homolog ist und die ich deshalb mit dem Namen Phenaceteïn bezeichnen will, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_6H_6O}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_4H_6O_3}_{\text{Essigsäure-anhydrid}} = 3\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_2}_{\text{Phenaceteïn.}}$$

In reinem Zustande ist das Phenaceteïn ein amorphes carminrothes Pulver, das in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien sich leicht löst, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Wasser und Benzol ist es ganz unlöslich. Die Lösung in Säuren ist gelb, in Alkalien himbeerroth, doch ist die Farbe sehr unbeständig. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt das Phenaceteïn ein Acetylderivat, das in dunkelrothen Prismen krystallisirt und in Alkohol und Eisessig mit schön grüner Farbe löslich ist, das ich aber wegen Mangel an Material nicht analysiren konnte.

Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering, da die Reindarstellung mit vielem Verlust verbunden ist.

Orcaceteïn und Orcacetophenon.

Wird bei 100° getrocknetes Orcin mit Eisessig und Chlorzink in den Gewichtsverhältnissen, wie sie von Nencki u. Sieber zur Darstellung des Resacetophenon angewendet wurden, auf 140°—150° erhitzt, so tritt keine Reaction ein. Erst bei 190°—195° entweicht Wasser, die Schmelze färbt

sich tief roth, und aus einer herausgenommenen Probe scheidet sich durch Wasserzusatz in gelben amorphen Flocken das neue Produkt ab. Da die neue Substanz viel mehr die Eigenschaften eines weiteren Condensationsproduktes als eines Oxyketons besass, so habe ich es zweckmässiger gefunden bei wiederholter Darstellung der Substanz die relative Menge von Chlorzink zu erhöhen. 10 Grm. Orcin, 15 Grm. Eisessig und 20 Grm. Chlorzink werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Reactionstemperatur schwankt dann zwischen 190°—195°. Nach Erkalten wird die Schmelze in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Harz durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit und in verdünntem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung scheiden sich nach 2—3tägigem Stehen gelbe prismatische Krystalle mit viel Harz vermengt ab. Die abfiltrirten Krystalle lassen sich nur schwer von dem Harze befreien. Sie wurden mit viel Verlust aus 50proc. Alkohol umkrystallisirt, und das unter dem Mikroskope ziemlich homogen aussehende Produkt bei 110° getrocknet und analysirt.

0,2324 Grm. Substanz gaben 0,6440 Grm. CO_2 und 0,1239 Grm. H_2O oder C = 75,56 %, H = 5,93 %.

Aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{27}H_{24}O_5$, nach welcher 75,70 % C und 5,61 % H verlangt werden, deutet darauf hin, dass die Substanz nicht dem Resaceteïn, sondern eher dem Acetfluoresceïn homolog ist.

Die Menge dieses krystallinischen Produktes, das in Alkalien mit rother Farbe löslich ist und daraus durch Säuren in gelben amorphen Flocken gefällt wird, ist nur gering und scheint nur bei längerem Erhitzen der Schmelze zu entstehen. Das Hauptprodukt der Reaction bleibt in dem verdünnten Alkohol gelöst und wird auf folgende Weise daraus isolirt. Die von dem abgeschiedenen Harz und den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und in wenig Essigäther gelöst. Durch Zusatz von 2—3fachem Volumen Aether zu dieser Lösung scheidet sich ein braunes Harz ab, wovon abfiltrirt wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen

grünen metallisch glänzenden Rückstand, der nunmehr so lange mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird, bis das anfangs schön roth gefärbte ammoniakalische Filtrat eine gelbe Nüance annimmt. Das so ausgewaschene Produkt wird dann in verdünnter Kalilauge gelöst, welche Lösung nicht mehr roth, sondern gelb ist, filtrirt, aus dem Filtrate die Substanz mit Salzsäure gefällt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die Analysen des so erhaltenen und bei 110° getrockneten Produktes ergaben folgende Zahlen:

0,2035 Grm. Substanz gaben 0,5457 Grm. CO_2 und 0,1003 Grm H_2O oder C = 73,13 %, H = 5,37 %.

0,2308 Grm. Substanz gaben 0,6159 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O oder C = 72,78 %, H = 5,56 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C =	72,97 %	73,13 %	72,78 %
H =	5,40 „	5,37 „	5,56 „

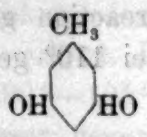
Demnach wäre diese Substanz dem Resaceteïn homolog und entsteht aus Orcin ähnlich, wie das letztere aus Resorcin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_6H_3 \cdot CH_3(OH)_2}_{\text{Orcin}} + \underbrace{2\,C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} = 4\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{16}O_4}_{\text{Orcaceteïn}},$$

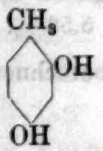
weshalb ich sie mit dem Namen Orcaceteïn bezeichne. Sie ist ein gelbes amorphes Pulver, das in Alkohol, Aether, Eisessig sehr leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in verdünntem Ammoniak schwer löslich, in Wasser aber und Benzol ganz unlöslich ist. In fixen Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz auf und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich jedenfalls, dass die Entstehung dieser Farbstoffe durchaus nach gleichem Schema wie aus Resorcin und Essigsäure vor sich geht. Allerdings stehen die von mir erhaltenen Substanzen in ihren Eigenschaften als Farbstoffe weit hinter den Produkten aus Essigsäure und Resorcin zurück, und ist ihre Reindarstellung

umständlich und mit viel Verlust verbunden. Das von mir benutzte käufliche Orcin bildet mit Phtalsäure auch kein Fluoresceïn. In einer kürzlich erschienenen Mittheilung hat Knecht[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass in den Phtaleïnen der Phtalsäurerest eine ganz bestimmte Stellung und zwar relativ zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnehmen müsse, weshalb auch das gewöhnliche Orcin



keine Fluoresceïnreaction giebt, wohl aber das von ihm dargestellte Kresorcin.



Wahrscheinlich würde auch das Kresorcin mit Essigsäure und Chlorzink erhitzt Farbstoffe von viel vortheilhafteren Eigenschaften liefern.

Ich habe auch versucht, ein Acetylderivat des Orcaceteïns darzustellen. Zu dem Zwecke wurden 3 Grm. trocknes Orcaceteïn in dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid gelöst und etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs rothe Lösung färbte sich blau, nachher grün. Da aus der erkalteten Lösung durch absoluten Alkohol nichts abgeschieden wurde, so habe ich sie auf dem Wasserbade verdunstet und erhielt so ein Harz, das auf keine Weise krystallinisch zu erhalten war.

Einen günstigeren Erfolg erzielte ich mit dem Resaceteïn, das ein prächtig krystallisirendes Acetylderivat bildet. 4 Grm. Resaceteïn wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid etwa eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Aus der roth gefärbten erkalteten Lösung schieden sich nach 24stündigem Stehen rothe Krystalle ab, welche abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Durch Verdunsten der Mutterlauge wurden

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 1068.

noch mehr Krystalle erhalten. Das Rohprodukt wird am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt, woraus sich beim Erkalten rothe, goldig glänzende Tafeln abscheiden. Die Krystalle sind in Alkalien nicht mehr ohne Zersetzung löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 229°. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 110° nichts mehr am Gewichte und ihre Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,3128 Grm. Substanz gaben 0,76 Grm. CO_2 und 0,1266 Grm. H_2O oder C = 67,06 %, H = 4,50 %; 0,1658 Grm. gaben 0,4086 Grm. CO_2 und 0,0713 Grm. H_2O oder C = 67,20 %, H = 4,76 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_{22}H_{18}O_7$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C =	67,01 %	67,06 %	67,20 %
H =	4,56 „	4,50 „	4,76 „

Dieser Körper ist also ein Triacetylderivat

$$C_{16}H_9(C_2H_3O)_3O_4$$

des Resaceteïns und zeigt, dass in dem Resaceteïn und wahrscheinlich auch in dem Orcaceteïn nur drei Hydroxylgruppen enthalten sind.

Der Umstand, dass aus Orcin und Essigsäure beim Erhitzen mit Chlorzink nicht zuerst das Acetophenon

$$CH_3(OH)_2\text{-}C_6H_2\text{-}CO\text{-}CH_3,$$

sondern sofort das Orcaceteïn entsteht, machte es wahrscheinlich, dass bei Anwendung eines bei niedrigerer Temperatur einwirkenden, Wasser entziehenden Mittels das Orcacetophenon sich darstellen lassen wird. Auf Vorschlag von Professor Nencki ersetzte ich daher Chlorzink durch Phosphoroxychlorid und bin auch zu gewünschtem Ziele gelangt.

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: 9 Grm. trocknes Orcin werden in 13,5 Grm. heissem Eissessig gelöst und der Lösung in kleinen Portionen 18 Grm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Mit jedesmaligem Zusatz findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entweicht viel Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit wird allmählig dunkelroth. Nach 15 Minuten, während welcher Zeit die Temperatur der Schmelze zwischen

100°—110° schwankt, ist die Operation beendigt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gegossen, wobei sich das Produkt am Boden des Gefässes als ein rothes schweres Oel abscheidet. Mit verdünnten Alkalihydroxyden gekocht, geht dieses Oel unter Zersetzung in Lösung. Aus der filtrirten alkalischen Lösung scheidet sich das Orcacetophenon nach Zusatz von Salzsäure in schönen seideglänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln aus. Die Krystalle werden aus Wasser oder noch besser aus heissem Benzol leicht rein erhalten. Lufttrocken verlieren sie bei 105° nichts mehr an Gewicht. Bei Elementaranalysen habe ich folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2328 Grm. Subst. gaben 0,5521 Grm. CO_2 und 0,1317 Grm. H_2O oder C = 64,68 %, H = 6,33 %.

2) 0,2209 Grm. Subst. gaben 0,5243 Grm. CO_2 und 0,1190 Grm. H_2O oder C = 64,86 %, H = 6,00 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_9H_{10}O_3$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C =	65,06 %	64,68 %	64,86 %
H =	6,03 „	6,33 „	6,00 „

Die Substanz der ersten Analyse war blos aus Wasser, die der zweiten auch aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 146°. Orcacetophenon ist in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich. Aus gesättigten alkoholischen Lösungen wird es durch Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden. In Ammoniak und fixen Alkalien löst es sich leicht. Die gesättigte wässerige Lösung des Orcacetophenons wird durch Zink-, Kupfer-, Calcium- und Silbersalze nicht gefällt; Eisenchlorid färbt die Lösung tief schwarz, beim Kochen verschwindet die Färbung und es entsteht ein brauner Niederschlag.

Um den Verlauf der Reaction kennen zu lernen und um zu entscheiden, ob das oben beschriebene Produkt wirklich ein Oxyketon und nicht acetylirtes Orcin ist, habe ich das directe Reactionsprodukt, nämlich das durch Wasser aus der Schmelze abgeschiedene rothe Oel in grösserer Quantität dargestellt und genauer untersucht.

Wird das gut ausgewaschene und sodann über Chlorcalcium getrocknete Oel der Destillation unterworfen, so beginnt die Flüssigkeit bei 210° zu sieden. Der Quecksilberfaden steigt allmählich bis auf 290°, hernach bräunt sich die Flüssigkeit stark und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar. Die Hauptfraction geht zwischen 280°—290° über. Die unterhalb dieser Temperatur siedenden Fractionen rochen deutlich nach Essigsäure, die letztere, eine dicke, ölige, röthliche Flüssigkeit, roch danach nur schwach. Die zwischen 284°—287° bei 724 Mm. Barometerstand übergegangene Fraction, nachdem sie einige Tage über Aetzkalk gestanden, wurde von Neuem rectificirt und die zwischen 284°—286° (derselbe Druck) übergegangene Fraction analysirt.

0,2734 Grm. Substanz gaben 0,6461 Grm. CO_2 und 0,1596 Grm. H_2O oder C = 64,77 %, H = 6,49 %.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel des Orcacetophenons, welches 65,06 % Kohlenstoff und 6,03 % Wasserstoff enthält. Dieses ölige Produkt wird durch Kochen mir verdünnter Kalilauge zersetzt, aber aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure keine krystallinische Substanz aus. Da die Ausbeute an Orcacetophenon aus dem rohen Oel nur eine sehr geringe ist, so entsteht offenbar bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orcin und Eisessig hauptsächlich das Monoacetylorcin und nur in geringer Menge als Nebenprodukt, vielleicht unter dem Einflusse der aus dem Oxychlorid resultirenden Phosphorsäure, das Orcacetophenon.

Ich habe übrigens durch Kochen von Orcin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht das gleiche Monoacetyl-Orcin erhalten. Das durch Wasser abgeschiedene Acetylprodukt wurde nach dem Trocknen destillirt und die bei 280°—284° (704 Mm. Barometerstand) übergegangene dicke ölige Flüssigkeit ergab bei Elementaranalyse folgende Zahlen:

1) 0,2162 Grm. Subst. gaben 0,5022 Grm. CO_2 und 0,1106 Grm. H_2O oder C = 63,35 %, H = 5,91 %.

2) 0,2467 Grm. Subst. gaben 0,5772 Grm. CO_2 und 0,1350 Grm. H_2O oder C = 63,80 %, H = 6,08 %.

Die daraus berechnete Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C =	63,46 %	63,35 %	63,80 %
H =	5,77 „	5,91 „	6,08 „

Es ist also Diacetylorcin:

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}CO\,.\,O \\ CH_3\text{-}CO\,.\,O \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3\,.\,CH_3.$$

Der Umstand, dass bei Anwendung von Phosphoroxychlorid aus dem Orcin und Essigsäure sowohl das Acetoketon, als auch Orcinacetyl entstehen, machte es wünschenswerth, das Verhalten des Phosphoroxychlorids gegen andere Säuren und Phenole zu prüfen. Das Ergebniss der nach dieser Richtung hin angestellten Versuche war, dass mittelst Phosphoroxychlorid Phenole mit ein- und mehrbasischen Säuren unter Austritt von Wasser sich sehr leicht verbinden. Das Säureradical tritt aber, wie dies schon Prof. Nencki in seiner letzten Mittheilung[1]) hervorgehoben, im Allgemeinen an die Stelle des hydroxylischen Sauerstoffs ein, so dass nicht Ketone, sondern Säureäther der Phenole entstehen. Da die Bildung dieser Säureäther in den meisten Fällen sehr glatt verläuft, so ist diese Darstellungsweise dem bisher üblichen Verfahren jedenfalls vorzuziehen. Um z. B. den Phenoläther der Benzoësäure $C_6H_5CO\,OC_6H_5$ oder der Bernsteinsäure

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CO\,.\,O\text{-}C_6H_5 \\ CH_2\text{-}CO\,.\,O\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

zu bereiten, ist die lästige Operation der Umwandlung der betreffenden Säuren in ihre Chlorüre mittelst Phosphorpentachlorid durchaus entbehrlich. In Folgendem will ich die Bereitung einiger Säureäther nach diesem Verfahren beschreiben.

Phenolbenzoësäureäther.

11 Grm. Benzoësäure wurden mit 10 Grm. Phenol zusammengeschmolzen und unter allmählichem Zusatz von

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 282.

Phosphoroxychlorid einige Minuten auf dem Drahtnetz erwärmt. Unter Schäumen und Chlorwasserstoffentwickelung färbt sich das Gemenge roth. Die Reactionstemperatur liegt zwischen 106° und 120°. Die Menge des verbrauchten Phosphoroxychlorids bis zum Nachlassen der Salzsäureentwickelung betrug 12,8 Grm. Die erkaltete Schmelze erstarrt nach Zusatz von Wasser krystallinisch. Sie wurde zum Entfernen der unveränderten Benzoësäure mit stark verdünnter Kalilauge in der Kälte gewaschen und zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2166 Grm. Substanz ergaben 0,6239 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O oder C = 78,56 %, H = 5,33 %, welche mit der Verbindung $C_{13}H_{10}O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C =	78,79 %	78,56 %
H =	5,05 „	5,33 „

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 69°. Den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung nach ist also dieser Körper Phenolbenzoësäureäther, welcher schon früher, zuerst von Malin[1]), dann von Doebner[2]) untersucht wurde. Nach diesem Verfahren erhielt ich aus 11 Grm. Benzoësäure und 10 Grm. Phenol 12 Grm. analytisch reinen Aether, die Ausbeute beträgt also mehr als 50 % der berechneten.

Auf ähnliche Weise und eben so glatt erhielt ich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Bernsteinsäure das Succinylphenol

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CO\,.\,OC_6H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}CO\,.\,OC_6H_5 \end{matrix}.$$

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 119°. Weselsky[3]), welcher zuerst das Succinylphenol dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt seines Präparates bei 118° an.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 78.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1880**, S. 2222.
[3]) Das. **1869**, S. 519.

Resorcindibenzoëäther.

11 Grm. Benzoësäure wurden mit 5 Grm. Resorcin zum Schmelzen erhitzt und der Schmelze allmählich 13 Grm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Die Einwirkung findet bei 120°—125° statt. Die stark roth gefärbte Schmelze wurde zuerst mit stark verdünnter Kalilauge in der Kälte gewaschen und sodann in Alkohol gelöst. Nach 24stündigem Stehen scheiden sich blassroth gefärbte Krystalle ab, die aber unter dem Mikroskop nicht homogen waren. Man sah, dass den die Hauptmenge bildenden farblosen Blättchen hier und da dunkelrothe Nadeln beigemengt waren. Durch Umkrystallisiren aus Aether, worin die rothen Nadeln nur wenig löslich sind, konnte die in Blättern krystallisirende Substanz leicht rein erhalten werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet lieferte sie dann bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2203 Grm. Substanz gaben 0,6106 Grm. CO_2 und 0,0929 Grm. H_2O oder C = 75,59 %, H = 4,69 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{20}H_{14}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 75,47 %	75,59 %
H	= 4,40 „	4,69 „

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 117°. Danach ist der Körper der zuerst von Malin[1]) dargestellte neutrale Resorcinbenzoësäureäther, dessen Schmelzpunkt auch Doebner[2]) bei 117° fand. Bei hier beschriebenem Verfahren habe ich 62 % der angewandten Materialien als analytisch reinen Aether erhalten.

Den oben erwähnten, in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhielt ich in reinem Zustande aus dem in Aether ungelöst gebliebenen Theil; doch war die Menge nicht für eine Elementaranalyse ausreichend. In alkoholischer Lösung giebt dieser Körper mit Brom ein rothes Substitutionsprodukt, das aus heissem Alkohol, Aether oder Eisessig leicht in feinen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt. In wässrigen Alkalien löst sich das Bromprodukt nur wenig, leichter in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 76.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2278.

alkoholischen, mit einer dem Eosin ähnlichen Farbe. Allem Anscheine nach ist daher diese durch Phosphoroxychlorid entstehende Substanz identisch mit dem von Doebner[1]) aus Benzotrichlorid und Resorcin erhaltenen Produkte.

Ich habe auf gleiche Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure mit 1 Mol. Resorcin und Phosphoroxychlorid den Succinyläther des Resorcins darzustellen versucht. Die Reaction verlief auch hier in ähnlicher Weise unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Durch Zusatz von Wasser zu der erkalteten Schmelze wurde ein gelbes Harz abgeschieden, das sich in Alkohol und Alkalien mit der gleichen und ebenso intensiven Fluorescenz, wie das Succinylfluoresceïn löste. Auf keine Weise aber wollte es mir gelingen, daraus das von Nencki u. Sieber beschriebene Succinylfluoresceïn darzustellen; auch giebt dieses harzige Produkt, das offenbar der Bernsteinsäureäther des Resorcins und mit dem Malin'schen Succinylresorcin identisch ist, kein Succinyleosin.

Orcinbenzoësäureäther.

Zu dem geschmolzenen Gemenge von 1,7 Grm. Orcin und 3,3 Grm. Benzoësäure wurde unter Erwärmen tropfenweise Phosphoroxychlorid (2,0 Grm.) hinzugegeben. Die Reactionstemperatur schwankt zwischen 120°—130°. Die gelb gefärbte Schmelze wurde zuerst mit stark verdünnter Kalilauge, dann mit freiem Wasser ausgewaschen und in verdünntem heissen Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine ölige gelbe Flüssigkeit aus, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde dieser Aether farblos erhalten. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates lieferte folgende Zahlen:

0,2439 Grm. Substanz gaben 0,6781 Grm. CO_2 und 0,1141 Grm. H_2O oder C = 75,85 %, H = 5,19 %, welche der Formel $C_{21}H_{16}O_4$ oder

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}COO \\ C_6H_5\text{-}COO \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3 . CH_3$$

entsprechen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, 610.

	Berechnet.	Gefunden.
C =	75,90 %	75,85 %
H =	4,82 „	5,19 „

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 88°.

Ausser diesen Aethern erhielt ich ähnliche Verbindungen aus Orcin und Bernsteinsäure, sowie aus Orcin und Oxalsäure. Auch aus Phenol und wasserfreiem Aethylalkohol erhielt ich eine gelbliche, auf Wasser schwimmende, röthlich gefärbte, nach Phenetol riechende Flüssigkeit. Aus Glycerin und Essig- und Benzoësäure, sowie aus Glycerin und Phenol erhielt ich ebenfalls ähnliche ätherartige Verbindungen, die ich jedoch nicht genauer untersucht habe. Aus dem Mitgetheilten geht aber zur Genüge hervor, wie allgemein die Aetherbildung mittelst Phosphoroxychlorid ist.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki, im Mai 1882.

Ueber Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel;

von

Max Wittenberg.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über das Resocyanin[1]) habe ich zunächst nachzutragen, dass schmelzendes Kalihydrat daraus Resorcin abspaltet.

Wird Resocyanin in einer Silberschale mit Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt, bis aus einer herausgenommenen Probe durch Säure keine unveränderte Substanz mehr gefällt wird, was schon nach kurzem Erhitzen erfolgt, so erhält man ausser Kohlensäure als einziges Spaltungsprodukt nur noch Resorcin. Die Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst,

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125 ff.

mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieb ein in Wasser leicht löslicher Rückstand, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte und alle Reactionen des Resorcins zeigte. Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisirt und die Analyse derselben ergab folgende mit der Formel des Resorcins übereinstimmende Zahlen:

0,2820 Grm. der Substanz gaben 0,6738 Grm. CO_2 und 0,1457 Grm. H_2O oder 65,2 % C und 5,74 % H.

Gefunden.	Für $C_6H_6O_2$ berechnet.
65,2	65,45 % C
5,74	5,45 „ H
—	— „ O

In Capillarröhrchen schmolzen die Krystalle bei 117°. Der Schmelzpunkt des reinen Resorcins wird bei 118° angegeben.

Während ich noch mit den Analysen der Derivate des Resocyanins beschäftigt war, machte im hiesigen Laboratorium W. Schmid[1]) die Beobachtung, dass durch Erhitzen von Acetessigäther und Resorcin mit Chlorzink ebenfalls Resocyanin entsteht. Die weitere Verfolgung der Reaction zwischen Acetessigäther und Resorcin zeigte uns, dass auch bei Anwendung von conc. Schwefelsäure, Phosphoroxychlorid oder Benzotrichlorid Resocyanin gebildet wird. Ferner haben wir gesehen, dass mittelst conc. Schwefelsäure auch aus anderen Phenolen, wie namentlich Pyrogallol und Orcin und Acetessigäther ebenfalls neue, in Wasser schwer lösliche, farblose, schön krystallisirende Verbindungen entstehen; auch ist die Ausbeute an diesen Substanzen die grösste bei Anwendung von conc. Schwefelsäure.

Die elegante und ergiebige Darstellungsweise des Resocyanins und dessen Homologen aus Acetessigäther erleichterte mir die Untersuchung wesentlich und gab auch neue Anhaltspunkte zum Verständniss der Reaction, sowie der molecularen Structur dieser Körper. Wir wollen später hierauf zurückkommen; zunächst will ich die aus Acet-

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 81 ff.

essigäther und Pyrogallol resp. Orcin erhaltenen neuen Verbindungen beschreiben.

Pyrogallol löst sich in Acetessigäther in der Kälte leicht auf. Werden 3 Gew.-Thle. Pyrogallol und 2 Gew.-Thle. Acetessigäther auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und bei Anwendung von 12 Grm. Pyrogallol mit wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch gelbroth und geräth in lebhaftes Schäumen. Nach wenigen Minuten lässt das Schäumen nach und schon auf dem Wasserbade erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, was durch Schütteln oder Umrühren befördert wird. Das Produkt wird, um das unveränderte Pyrogallol zu entfernen, mit kaltem Wasser übergossen und filtrirt, der Filterrückstand gut abgepresst und aus verdünntem, etwa 50proc. Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirt die neue Substanz aus, die am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wird. Sie krystallisirt in farblosen, rhombischen Säulen und Blättchen. Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, das bei 110° im Luftbade entweicht.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Präparates ergaben Zahlen, aus welchen die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ berechnet wird:

0,2317 Grm. der Substanz lieferten 0,5298 Grm. CO_2 und 0,0919 Grm. H_2O oder 62,34 % C und 4,4 % H.

0,2293 Grm. der Substanz lieferten 0,5259 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O oder 62,54 % C und 4,45 % H.

Nach der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ berechnet.	Gefunden. 1.	2.
62,50 % C	62,36	62,54
4,17 „ H	4,40	4,45

0,18343 Grm. der lufttrocknen Substanz im Luftbade bei der oben erwähnten Temperatur getrocknet, verloren 0,1599 Grm., was in Procenten 8,7 ausmacht. Die Formel $C_{15}H_{12}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 8,57 % Krystallwasser.

Dieser Körper, den ich aus weiter unten zu erörternden Gründen mit dem Namen „Allylendigalleïn“ bezeichnen werde, schmilzt im Capillarröhrchen bei 235° (uncorr.). In

kaltem Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether.

Eine sogar sehr verdünnte Lösung von Allylendigalleïn wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe auf, die an der Luft nach und nach dunkler wird. Vermischt man heisse wässrige Lösung von Allylendigalleïn mit Bleizucker, so entsteht ein citronengelber gelatinöser Niederschlag. Eine heisse Lösung von Allylendigalleïn giebt mit Barytwasser anfangs einen gelatinösen, ziegelrothen Niederschlag, der aber beim Erwärmen in gelbe, federbartähnlich gruppirte Nädelchen übergeht.

Wie also aus allem Vorhergehenden ersichtlich, ist das Allylendigalleïn, namentlich auch Alkalien gegenüber, viel beständiger als das Pyrogallol.

Allylendigalleïn mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt ein schön krystallisirendes Acetylderivat, das beim Vermischen der essigsauren Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols sich in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ausscheidet. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reicht aus, um die Krystalle vollständig rein zu bekommen. Lufttrocken verlieren dieselben im Exsiccator über Schwefelsäure nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser. Die Analyse zeigte, dass zwei Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt wurden.

0,2365 Grm. der Substanz gaben 0,5296 Grm. CO_2 und 0,0988 Grm. H_2O, entsprechend 61,07 % C und 4,6 % H.

$C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$ enthält:	Gefunden.
61,29 % C	61,07
4,4 „ H	4,60

Diacetylallylendigalleïn ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

Ebenso einfach und ergiebig ist die Reaction zwischen Acetessigäther und Orcin. 3 Thle. des bei 110° getrockneten Orcins, 2 Thle. Acetessigäther werden im offenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit wenig Schwefelsäure

tropfenweise versetzt. Auch hier färbt sich die Lösung gleich zu Anfang braunroth und geräth in starkes Schäumen, das aber nur wenige Minuten anhält. Nach 10—15 Minuten ist die Reaction vollendet, die Flüssigkeit wird fest. Umrühren beschleunigt den Verlauf. Die Schmelze wird mit Wasser übergossen, der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst, aus welchem beim Erkalten nadelförmige Krystalle sich abscheiden. Die weitere Reinigung geschieht am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50—60 % Alkohol.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

0,2287 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5717 Grm. CO_2 und 0,1182 Grm. H_2O, entspr. 68,17 % C und 5,73 % H.

0,2225 Grm. der Substanz gaben 0,5640 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O, entspr. 68,2 % C und 5,76 % H.

Aus diesen Zahlen lassen sich mit guter Uebereinstimmung zwei empirische Formeln: $C_{17}H_{16}O_5$ und $C_{31}H_{30}O_9$ berechnen, wie dies aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

1) Für $C_{17}H_{16}O_5$ berechnet:	2) Für $C_{31}H_{30}O_9$ berechnet:
68,00 % C	68,13 % C
5,33 „ H	5,49 „ H

Gefunden:

1.	2.
68,17 % C	68,20 % C
5,73 „ H	5,76 „ H

Die gefundene Krystallwassermenge würde, je nachdem wir die erste oder die zweite der beiden Formeln berücksichtigen, zu $1^1/_2$ resp. 2 Mol. Wasser stimmen.

Dieser Körper schmilzt bei 249°, ist in Wasser ganz unlöslich, auch in kaltem Alkohol schwer, dagegen in kochendem ziemlich leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In fixen Alkalien und Ammoniak löst er sich mit schwach gelber Farbe. Die alkoholischen Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt.

Um zu entscheiden, welche von den beiden empirischen Formeln dieser Verbindung wirklich zukommt, habe ich zwei Derivate derselben: nämlich das Acetyl- und Bromsubstitutionsprodukt dargestellt; obgleich, wie ich vorausschicken

will, durch die Darstellung dieser beiden Produkte die Frage mit Sicherheit nicht entschieden werden konnte.

Das Acetylderivat wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit dem dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma, das aus weissen verfilzten Nadeln besteht. Die abfiltrirten und abgepressten Krystalle wurden aus 90 % Alkohol umkrystallisirt. An der Luft getrocknet verloren sie im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht. Im Capillarröhrchen schmolzen sie genau bei 200°. Ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2651 Grm. der Substanz gaben 0,6452 Grm. CO_2 und 0,1234 Grm. H_2O, was 66,37 % C und 5,25 % H ausmacht.

1. $C_{17}H_{18}(C_2H_3O)O_5$ enthält:	2. $C_{31}H_{28}(C_2H_3O)_2O_9$ enthält:	Gefunden.
66,66 % C	66,66	66,37
5,26 „ H	5,39	5,25

Wie also aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist das Acetylderivat für keine der beiden Formeln entscheidend. Ich versuchte daher ein Bromsubstitutionsprodukt darzustellen, nachdem ich berechnete, dass gerade die beiderseitigen möglichen Bromsubstitutionsprodukte einen merklichen, ausserhalb der Fehler der Analyse liegenden Unterschied in ihrer procentischen Zusammensetzung haben müssten.

Lässt man zu dem in Alkohol gelösten Körper, sei es Bromdampf, sei es in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom hinzutreten, so entsteht sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aber, unter dem Mikroskop betrachtet, nicht homogen ist, indem er etwa zur Hälfte aus rhombischen Nadeln, zur anderen aber aus Quadrattafeln besteht. Offenbar entstehen hier zugleich verschiedene Bromsubstitutionsprodukte, die auseinander zu trennen trotz mannigfacher Versuche mir nicht gelang.

Da die Analysen des Gemenges noch am nächsten der Formel $C_{31}H_{24}Br_6O_9$ standen, so habe ich zu einer abgewogenen Menge des Körpers die für die obige Gleichung erforderliche Menge Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst und

unter Umschütteln allmählich zu seiner alkoholischen Lösung hinzugefügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag, der nur aus quadratischen Tafeln bestand, ergab trotzdem für keine der beiden Formeln stimmenden Zahlen, wie dies die folgenden Analysen des im Exsiccator getrockneten Bromderivates ergeben:

0,2744 Grm. der Substanz gaben 0,3844 Grm. CO_2 und 0,0645 Grm. H_2O, entspr. 38,2 % C und 2,67 % H.

0,2478 Grm. der Substanz gaben 0,3451 Grm. CO_2 und 0,0633 Grm. H_2O, entspr. 37,98 % C und 2,5 % H.

0,2597 Grm. der Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2820 Grm. AgBr, entspr. 46,2 % Br.

0,2700 Grm. der Subst. gaben 0,2912 Grm. AgBr oder 45,88 % Br.

Die Verbindung: $C_{17}H_{13}Br_3O_5$ enthält:		Die Verbindung: $C_{21}H_{24}Br_6O_9$ enthält:
38,00 %	C	36,47 %
2,40 „	H	2,35 „
44,69 „	Br	47,00 „
— „	O	— „

Gefunden:		
1.		2.
38,2	C	37,98 %
2,6	H	2,50 „
46,2	Br	45,88 „
—	O	— „

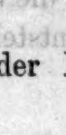
Betrachtet man die Entstehung des Resocyanins und Allylendigalleïns aus Acetessigäther und Resorcin resp. Pyrogallol, so ergiebt sich, dass im ersten Falle auf 3 Mol. Resorcin, im zweiten Falle auf 2 Mol. Pyrogallol 1 Mol. Acetessigäther in Reaction eintritt. Man könnte die beiden Zersetzungsgleichungen etwa folgendermaassen schematisiren:

$$3\,C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{18}O_6 + C_2H_6O + H_2O + CH_2O$$
$$2\,C_6H_6O_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{15}H_{12}O_6 + C_2H_6O + H_2O + CH_2O$$

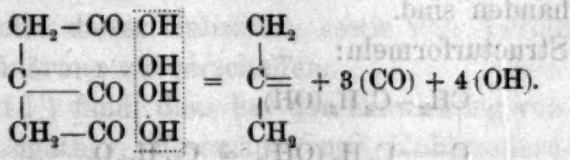
oder auch

$$3\,C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{18}O_6 + C_2H_6O + CO_2 + CH_4$$
$$2\,C_6H_6O_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{15}H_{12}O_6 + C_2H_6O + CO_2 + CH_4.$$

Ich bin jedoch weit entfernt, diese Schemata als den wahren Ausdruck der jedenfalls complexen Reaction zu betrachten. Thatsache ist es aber, dass in beiden Fällen bei der Spaltung des Acetessigäthers die Allylengruppe (C_3H_4)

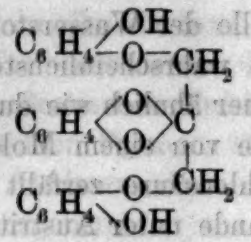
resultirt, welche an die Stelle der Wasserstoffe im Resorcin resp. Pyrogallol tritt. Die wahrscheinlichste Annahme ist daher die, dass Acetessigäther ähnlich wie durch Einwirkung von Säuren unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerfällt und aus dem Aceton im Entstehungszustande unter Austritt von H_2O die Atomgruppe C_3H_4 resultirt. In welcher Weise der Wasseraustritt erfolgt, ob nach der Formel  oder auch lässt sich hier nicht entscheiden. Obgleich der Umstand, dass Resocyanin auch beim Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure entsteht, welche dabei unter Abspaltung des Hydroxyls und der Carboxyle den symmetrischen Kohlenwasserstoff $-CH_2-\overset{\|}{C}-CH_2-$ giebt, eher zu Gunsten der zweiten Annahme spricht.

Wie ich schon früher gezeigt habe, treten als Nebenprodukte bei der Bildung von Resocyanin aus Citronensäure und Resorcin hauptsächlich Wasser und Kohlenoxyd auf. Der Zerfall des Citronensäuremoleküls kann auf folgende Weise veranschaulicht werden:



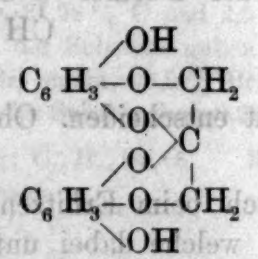
Citronensäure

Unter Abspaltung also von 3 Mol. Kohlenoxyd und 4 Hydroxylen, welche mit 4 Wasserstoffatomen der Resorcine zu 4 Mol. H_2O sich vereinigen, resultirt das vierwerthige Allylen, $-H_2C-\overset{\|}{C}-CH_2-$, welche an Stelle der Resorcinwasserstoffe eintritt, weshalb man das Resocyanin auch als „Allylentriresorcin“ bezeichnen könnte.



Resocyanin.

Demgemäss muss auch die Structurformel der aus Pyrogallol und Acetessigäther entstehenden Verbindung folgende sein:

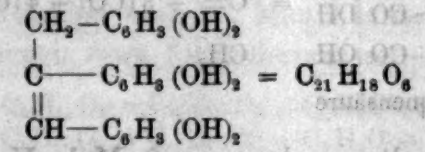


Allylendigalleïn.

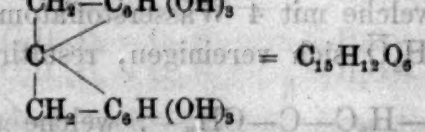
Die von mir in meiner ersten Mittheilung noch offen gelassene Frage, ob die Gruppe C_3H_4 Benzol- oder Hydroxylwasserstoffe in den Resorcinmolekülen ersetzt, halte ich namentlich auf Grund der Analysen der Acetylderivate als zu Gunsten der letzteren Annahme für entschieden.

In der That werden sowohl in dem Resocyanin, wie in dem Allylendigalleïn nur zwei Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt. Die beiden Substitutionsprodukte sind in Alkalien nicht mehr löslich, als Zeichen, dass keine freien Hydroxyle mehr vorhanden sind.

Die Structurformeln:



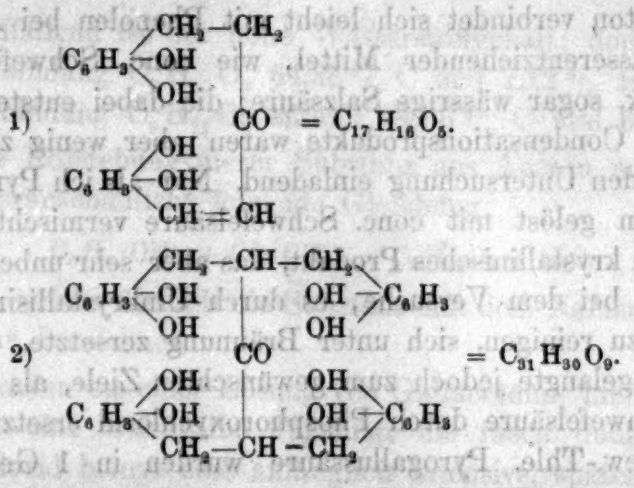
und



enthalten, wie man sieht, je sechs durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffe.

Die Reaction zwischen Orcin und Acetessigäther erfolgt

hingegen nach einem anderen Schema und je nachdem man der Formel $C_{17}H_{16}O_5$ oder der Formel $C_{31}H_{30}O_9$ den Vorzug giebt, könnte man sie durch folgende Structurformeln veranschaulichen:



Auch durch Erhitzen von α-Naphtol und Acetessigäther erhielt ich ebenfalls eine krystallinische Verbindung, die aber, nach den ersten Analysen zu urtheilen, nicht dem Resocyanin oder Allylendigalleïn analog ist, sondern ähnlich wie die Substanz aus Orcin eine complexere Zusammensetzung zu haben scheint.

Ich habe versucht, durch Charakterisirung der bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Acetessigäther und Phenole entstehenden Nebenprodukte mir über den Entstehungsmodus dieser Substanz, sowie den Verlauf der Reaction Aufklärung zu verschaffen.

Schmid[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetessigäther, Essigsäure und Kohlensäure auftreten. Genau die gleichen Produkte habe ich nachweisen können; ausserdem habe ich constatirt, dass ausser CO_2 keine anderen gasigen Produkte dabei entstehen. Weder Grubengas noch Formaldehyd war nachzuweisen.

Oben wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Resocyaninbildung aus dem Acetessigäther zunächst Aceton abgespalten werde, welches letztere unter Wasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 81 ff.

austritt das vierwerthige Allylen liefert. Ich habe die Richtigkeit dieser Vermuthung geprüft und gefunden, dass die Condensation zwischen Aceton und Phenol in anderer Richtung verläuft.

Aceton verbindet sich leicht mit Phenolen bei Anwendung wasserentziehender Mittel, wie conc. Schwefelsäure, Chlorzink, sogar wässrige Salzsäure; die dabei entstehenden harzigen Condensationsprodukte waren aber wenig zu einer eingehenden Untersuchung einladend. Nur als ich Pyrogallol in Aceton gelöst mit conc. Schwefelsäure vermischte, entstand ein krystallinisches Produkt, das aber sehr unbeständig war, und bei dem Versuche, es durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, sich unter Bräunung zersetzte.

Ich gelangte jedoch zum gewünschten Ziele, als ich die conc. Schwefelsäure durch Phosphoroxychlorid ersetzte.

2 Gew.-Thle. Pyrogallussäure wurden in 1 Gew.-Thl. reinem (aus der Bisulfitverbindung dargestellten) Aceton gelöst. Durch Zusatz von einigen Tropfen Phosphoroxychlorid geräth die Flüssigkeit in's Schäumen; es ist zweckmässig, die Operation in einem geräumigen Kolben vorzunehmen, um das Ueberlaufen zu verhüten. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet und die Flüssigkeit erstarrt. Die Schmelze wird, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zersetzen, mit kaltem Wasser übergossen, wobei das neue Produkt ungelöst zurückbleibt, das mit kaltem Wasser gewaschen und aus 10—15 % Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich wetzsteinartige Krystalle aus, die kein Krystallwasser enthalten. Im Capillarröhrchen erhitzt schmilzt dieser Körper nicht, gegen 250° bräunt sich die Substanz offenbar in Folge theilweiser Zersetzung.

Die Analysen der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,2530 Grm. der Substanz gaben 0,6044 Grm. CO_2 und 0,1510 Grm. H_2O oder 65,15 % C und 6,63 % H.

0,2400 Grm. der Substanz gaben 0,5720 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O oder 65,0 % C und 6,77 % H.

0,2111 Grm. der Substanz gaben 0,5028 Grm. CO_2 und 0,1299 Grm. H_2O oder 64,95 % C und 6,7 % H.

Für $C_9H_{10}O_3$ berechnet.	Gefunden.		
	1.	2.	3.
65,06 % C	65,15	65,00	64,95
6,03 „ H	6,63	6,77	6,70

Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt; doch würde die Verbindung $C_9H_{12}O_3$ 64,28 % C und 7,12 % H haben; die Verbindung $C_9H_{11}O_3$ enthält 64,66 % C und 6,5 % H.

Die Entstehung dieser Substanz aus Aceton und Pyrogallol veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_3 + CO(CH_3)_2 = C_9H_{10}O_3 + H_2O.$$

Ich werde deshalb die Substanz mit dem Namen „Gallacetonin“ bezeichnen.

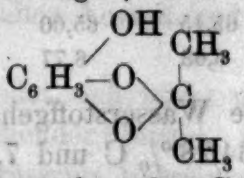
Alkalien zu einer Lösung von Gallacetonin hinzugesetzt erzeugen eine braungelbe Färbung, die rasch dunkel wird. Eisenchlorid bringt eine anfänglich intensive, später erblassende, dunkel purpurrothe Färbung hervór. Durch Bleizucker wird ein anfänglich grünlicher, beim Schütteln ziegelrother Niederschlag erzeugt. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Substanz reducirt $AgNO_3$-Lösung in der Kälte, wie überhaupt diese Substanz im Vergleich mit Allylendigallein viel unbeständiger ist. In Alkohol und Aether ist Gallacetonin leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen unlöslich.

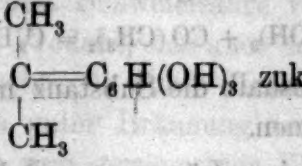
Gallacetonin mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, giebt ein Monoacetylderivat, das durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der essigsauren Lösung in krystallinischen Blättchen abgeschieden wird. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren ist das Acetylprodukt vollkommen rein. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2258 Grm. der Substanz gaben 0,5218 Grm. CO_2 und 0,1208 Grm. H_2O oder 63,02 % C und 5,94 % H.

Die Verbindung $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$ enthält:	Gefunden:
63,40 % C	63,02 % C
5,76 „ H	5,94 „ H

Die Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Gallacetonins zeigen, dass seine Constitution durch die

Structurformel:  auszudrücken ist.

Die Annahme, dass der Sauerstoff des Acetons nicht mit dem hydroxylischen, sondern mit den Benzolwasserstoffen als Wasser ausgetreten ist, und dass folglich dem Gallacetonin die Formel:  zukommt, ist durchaus unwahrscheinlich.

Nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, entstehen beim Erhitzen von Säuren und Phenolen mit Phosphoroxychlorid nicht Oxyketone, sondern Säureäther der Phenole; auch enthält das Gallacetonin nur einen durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff, was ebenfalls zu Gunsten der Annahme spricht, **dass Gallacetonin gleich wie die aus Acetessigäther erhaltenen Produkte Aetherarten der mehrbasischen Phenole sind.**

Bern, Nencki's Laboratorium, im Juni 1882.

Die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittelst der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit;

von

Prof. Worm Müller.

(Aus dem physiologischen Institut zu Christiania.)

Herr Dr. F. Soxhlet hat in seiner Arbeit: „Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen“ (dies Journal [2] 21, 227—317), angegeben,

dass man mittelst der Schwarz'schen Methode nach Neubauer's Vorschrift chemisch reinen Traubenzucker nicht darzustellen vermag, dass es nicht gelingt, denselben aus absolutem Alkohol mit einiger Sicherheit umzukrystallisiren, weil er sich hierbei gewöhnlich als Syrup ausscheide (S. 242—244), und dass die abweichenden Resultate der Titrirungsversuche namentlich mit Knapp'scher Flüssigkeit davon herrühren, dass der von anderen Verfassern benutzte Traubenzucker nicht chemisch rein gewesen ist (S. 307—308).

Wenn auch eingeräumt werden muss, dass es einzelnen Forschern nicht gelungen ist, chemisch reinen Traubenzucker darzustellen, so sind doch die von Soxhlet im Allgemeinen ausgeprochenen Angaben nicht haltbar, und ich hätte daher eine Erwiderung derjenigen Herren Chemiker erwartet, welche sich von Anfang an damit beschäftigt haben. Das ist indess nicht geschehen, weshalb ich es als angemessen erachte, über das von mir angewandte Verfahren Rechenschaft abzulegen, um so mehr, als Chemiker mir mitgetheilt haben, dass sie auf Schwierigkeiten gestossen wären, wenn sie nach Neubauer's Angaben gearbeitet hätten. Da die Darstellung aus Honig keineswegs leicht und sicher ist und da mir die Reinigung des gewöhnlichen Traubenzuckers nach Mohr[1]) ein schlechtes Resultat ergab, so habe ich mich schon seit 1876 der Schwarz'schen Methode bedient und dieselbe als zweckdienlich erkannt.

Wie bekannt, beruht dieses Verfahren darauf, dass 80proc. mit Salzsäure versetzter Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach grössere Mengen Rohrzucker auflöst und in Invertzucker verwandelt. Nach Neubauer geht man zweckmässig auf folgende Weise vor[2]): „5—600 Ccm. 80proc. Alkohol versetzt man mit 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure und trägt in diese Mischung feingepulverten Rohrzucker nach und nach ein. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneuertem Zusatz von

[1]) Fresenius' Zeitschr. anal. Chem. 1876, S. 192.
[2]) A. a. O. S. 192—193.

Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmählich auf, oder beginnt bereits der gebildete Traubenzucker sich auszuscheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab und überlässt sie in einem verschlossenen Glase der Krystallisation. Ist diese beendigt, so sammelt man den auskrystallisirten Traubenzucker auf einem Filter, wäscht mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und lässt die Krystalle sodann auf Fliesspapier an der Luft vollständig trocken werden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so krystallisirt man aus kochendem absolutem Alkohol um und erhält so ein Präparat von vorzüglicher Reinheit. Die saure alkoholische Mutterlauge sättigt man darauf in der Kälte abermals mit gepulvertem Rohrzucker, worauf man nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation von reinem Traubenzucker erhält. Schliesslich färbt sich die saure Alkohollösung am Lichte gelblich, ja schwach bräunlich, allein sie wird dadurch zur weiteren Darstellung von Traubenzucker nicht unbrauchbar; ich benutze ein und dieselbe Alkoholmischung schon über $1^1/_2$ Jahr zur Darstellung von Traubenzucker.“ Von der Reinheit desselben überzeugte sich dieser exacte Forscher durch Titriren mit Fehling'scher Flüssigkeit und durch die Elementaranalyse.

Nach meinen Erfahrungen müssen indess mehrere Cautelen beobachtet werden, wenn man sich darauf verlassen will, reinen Traubenzucker in genügender Menge constant zu erhalten, und das Verfahren wird dadurch bedeutend vereinfacht, dass es nicht nothwendig ist, denselben aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, wenn man die Lösungen filtrirt, bevor sie behufs Krystallisation in einen kalten Raum gestellt werden.

Man wird natürlich um so mehr Rohrzucker invertirt erhalten, je grösser der Salzsäuregehalt ist und eine je höhere Temperatur beim Auflösen des Rohrzuckers in dem salzsäurehaltigen Alkohol angewandt wird, aber andererseits tritt unter diesen Umständen leicht eine weitergehende Zersetzung ein. Salzsäure in grossem Ueberschuss erzeugt gefärbte Lösungen, während ein geringer Ueberschuss nur eine geringere

Menge Rohrzucker auflöst und umwandelt. Es hat sich nun gezeigt, dass bei gewöhnlicher Temperatur 30—40 Ccm. rauchende Salzsäure auf 600 Ccm. Alkohol ein Verhältniss ist, bei dem man eine grössere Ausbeute erhält und gleichzeitig im Wesentlichen das Gelbfärben der Flüssigkeit vermeidet. Wendet man längere Zeit hindurch eine Temperatur von 40—50° an, so wird man leicht dem Uebelstande ausgesetzt sein, gelbe bis braungelbe Lösungen zu erhalten, aus denen der Traubenzucker nicht immer farblos krystallisirt, so dass man Unannehmlichkeiten beim Reinigen hat, und bei einer höheren Temperatur von z. B. 60° riskirt man, braune melassenartige Massen zu erhalten, aus denen der Traubenzucker äusserst schwierig herauskrystallisirt und jedenfalls so schmutzig, dass er unbrauchbar ist. Bei einer Temperatur von 10° (oder niedriger) dagegen wird verhältnissmässig wenig Rohrzucker aufgelöst werden; es hat sich herausgestellt, dass eine Temperatur von 18—25° die zweckmässigste ist. Ferner muss bemerkt werden, dass die Lösungen nicht in das Sonnenlicht zu stellen sind, sondern an einen dunkeln Ort, da sie sonst leicht braun werden, was hervorgehoben werden muss, weil die Auflösung langsam vor sich geht, gewöhnlich im Laufe von 3—4 Wochen.

Um diese Verhältnisse zu veranschaulichen, will ich folgende, bei einer Temperatur von circa 15° (—20°) angestellte Versuchsreihe mittheilen. Am 28. März 1877 nahm eine Darstellung von Traubenzucker in 9 verschiedenen Proben ihren Anfang. Im Laufe von ca. 4 Wochen — bis zum 22. April — hatten die verschiedenen Proben folgende Mengen fein gepulverten Rohrzuckers aufgenommen; vergl. die unten stehende Tabelle:

	Alkohol.									Zucker.	
No. 1.	600	Ccm.	und	5	Ccm.	rauchende	HCl	nahmen	auf	121	Grm.
„ 2.	600	„	„	10	„	„	„	„	„	131	„
„ 3.	600	„	„	20	„	„	„	„	„	150	„
„ 4.	600	„	„	30	„	„	„	„	„	152	„
„ 5.	600	„	„	40	„	„	„	„	„	180	„
„ 6.	600	„	„	50	„	„	„	„	„	188	„
„ 7.	600	„	„	60	„	„	„	„	„	181	„
„ 8.	600	„	„	70	„	„	„	„	„	216	„
„ 9.	600	„	„	80	„	„	„	„	„	231	„

Obgleich diese Angabe über das aufgelöste Quantum Zucker in Bezug auf alle Proben nicht ganz zuverlässig ist, da bei Nr. 3 etwas ungelöster Zucker auf dem Boden lag, so dass die angeführte Zahl (150 Grm.) etwas zu hoch erscheint, und da der Kolben, in dem No. 7 aufbewahrt wurde, von selbst sprang, noch bevor die Lösung gesättigt war, so dass die für diese Probe angegebene Zahl wahrscheinlich zu niedrig ist, so geht doch aus den Versuchen im Ganzen hervor, dass die Auflösungfähigkeit mit dem Säuregehalt steigt.

Von den Flüssigkeiten waren 9, 8, 7, 6 gelb gefärbt, 9 sogar beinahe braun gefärbt, dagegen waren die übrigen (5, 4, 3, 2, 1) farblos oder beinahe ganz farblos. Um Unreinigkeiten und Rohrzucker zu entfernen, welche ungelöst sein konnten, wurden die Lösungen durch mit Alkohol angefeuchtete Filter filtrirt[1]); sie blieben noch einen Tag bei derselben Temperatur stehen, worauf sie[2]) an einen kühlen (unter 12°) Ort zur Krystallisation gestellt wurden. Schon nach Verlauf von 2 Tagen hatte sich in allen Proben, mit Ausnahme von No. 1, eine geringe Menge weissen Niederschlages abgesetzt, welcher abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen wurde und sich als Traubenzucker herausstellte. Nach Verlauf von 5—6 Wochen war eine reiche und schöne Ausscheidung von reinem, weissem Traubenzucker in 5 erfolgt, dagegen etwas spärlicher in 3 und 4 und am wenigsten in 1 und 2, also am meisten in 5, so dass diese Concentration die passendste zu sein schien; denn in 6, 7, 8 und 9 war die Flüssigkeit gelb gefärbt; der Traubenzucker in 9 schien nicht ganz frei von dieser Färbung zu sein. Der Traubenzucker wurde dann abfiltrirt und zuerst mit 90 proc., später mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis der durchlaufende Alkohol keine saure Reaction mehr zeigte, dann anfangs bei niedrigerer (30—40°) und schliesslich bei höherer Temperatur (100°) getrocknet, um ihn von allem Wasser zu befreien. Der auf diese Weise gewonnene Traubenzucker,

[1]) Da das Filtriren durch trockne Filter schwierig vor sich ging, wurden bei einigen Versuchen Asbestfilter angewandt, welche jedoch überflüssig sind, wenn man die Vorsicht berücksichtigt, das Filter mit Alkohol anzufeuchten.

[2]) In gut zugedeckten Gläsern.

welcher nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde, erwies sich als chemisch rein. Bezüglich der Reinigung des Traubenzuckers hatte nämlich eine Reihe von Versuchen bereits dargethan, dass man aus absolutem Alkohol nicht umzukrystallisiren braucht[1]), wenn man die Vorsicht beobachtet hatte, die Lösungen zu filtriren und die anhaftende Salzsäure und Lävulose durch sorgfältiges Auswaschen zu entfernen; die Lävulose setzt den Schmelzpunkt herab, hindert das Trocknen und bewirkt, dass das Präparat beim Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 eine braunschwarze Farbe annimmt. Wenn das Auswaschen gründlich vorgenommen wurde, so wird das getrocknete Präparat, welches eine wasserklare Lösung giebt, nicht einmal nach ca. $^1/_4$stündigem Behandeln mit H_2SO_4 eine gelbe Färbung zeigen, selbst wenn die Mischung auf einem Uhrglase gegen eine weisse Unterlage betrachtet wird. Bei diesem Auswaschen kommt es darauf an, nicht zu viel absoluten Alkohol anzuwenden, und man kann daher nicht ohne Weiteres auf dem Filter auswaschen, bis alle Lävulose und Salzsäure entfernt sind. Es hat sich als zweckdienlich erwiesen, die fein pulverisirte Masse einen Tag lang mit einer verhältnissmässig geringen Menge Alkohol jedes Mal, bevor man sie filtrirt, in Berührung zu lassen.

Mit Rücksicht auf das Vorhergehende habe ich seit 1877 Traubenzucker auf folgende Weise dargestellt: In einer Mischung von 600 Ccm. 80procentigen Alkohols und 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Schütteln im Laufe von 3—4 Wochen so viel fein pulverisirter Rohrzucker aufgelöst, wie aufgenommen werden kann. Die Lösung wird durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt, dann nach Verlauf von 1—2 Tagen an einem kühlen Orte stehen gelassen, und die Ausscheidung erfolgt im Wesentlichen nach Verlauf von 4—6 Wochen. Wenn die Krystallmasse nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen; es wird nun

[1]) Was sich übrigens nach einiger Uebung ohne Schwierigkeit ausführen lässt.

Alkohol von 90% zugesetzt und die Mischung bleibt bis zum folgenden Tag stehen. Die Krystallmasse, welche eine zusammenhängende Schicht auf dem Boden bildet, wird dann mit einem Glasstab zerstossen und auf ein Saugfilter gebracht. Sobald die Flüssigkeit auf diese Weise so viel wie möglich entfernt ist, wird die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, worauf sie wieder auf ein Saugfilter kommt und dieser Reinigungsprocess wird wiederholt, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Traubenzucker 24—48 Stunden am besten an einem einigermassen warmen Orte (ca. 30—40°) und dann bei derselben Temperatur einige Tage über $CaCl_2$ getrocknet. Er ist jetzt bereits fast wasserfrei, aber da er gewöhnlich bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 146° (143—145°) schmilzt, muss man ihn, um den letzten Rest des Wassers zu entfernen, bei höherer Temperatur trocknen. Der so dargestellte Traubenzucker, welcher eine wasserklare Lösung giebt, ist vollkommen ebenso rein, wie der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte; er schmilzt bei 146°, wird nicht bei Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 schwarz (enthält also weder Lävulose noch Rohrzucker) und giebt beim Titriren mit Fehling'scher oder Knapp'scher Flüssigkeit ganz dieselben Resultate wie Soxhlet's Präparat, wenn man die Bestimmungen auf die von ihm angegebenen Weisen vornimmt. Der Grund, weshalb er auf dem beschriebenen Wege kein reines Präparat erhalten hat, kann nur der sein, dass er unter anderen Bedingungen operirt hat.

Herr Soxhlet ist überhaupt in seiner übrigens sehr werthvollen Arbeit nicht frei von einer gewissen Einseitigkeit, indem er, wo es ihm nicht gelingt, selbst Thatsachen constatiren zu können, dieselben verwirft. Wenn er z. B. anführt, dass der Titer der Knapp'schen Flüssigkeit mit reinem Traubenzucker wenigstens 25% niedriger sei, als der von Knapp (100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 250 Mgrm. Traubenzucker) angegebene, weil er bei seinen Versuchen gefunden hat, dass zur Reduction von 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit nur 200 Mgrm. Traubenzucker nöthig sind, so

ist das freilich unter gewissen Bedingungen ganz richtig, dagegen nicht unter anderen. Auf Grund dessen habe ich es als nothwendig angesehen, Folgendes zu bemerken[1]): „Da wir erfahren, dass die von uns bei der Titrirung angewandten Regeln nicht genau berücksichtigt werden, wollen wir hierdurch auf dieselben aufmerksam machen; die Methode ist nämlich als eine rein empirische an gewisse Bedingungen geknüpft.

Nach unseren Erfahrungen[2]) ist es nothwendig, die Knapp'sche Flüssigkeit zu verdünnen und die Zuckerlösung successive zuzusetzen.

Wenn sie unverdünnt angewandt wurde, zeigte 1 Ccm. immer weniger als 2,5 Mgrm. Traubenzucker an, höchstens (wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit nämlich sehr langsam zugesetzt wurde) 2,3 Mgrm.[3]) Wurde sie dagegen verdünnt, z. B. mit dem vierfachen Volum Wasser[4]), so erhielten wir immer bei der Anwendung von 1—0,1 proc. Zuckerlösungen befriedigende Resultate, aber nur in dem Falle, dass der Zusatz der Zuckerlösungen allmählich geschah. Eine gewisse Routine ist immerhin nöthig, namentlich gilt es, nicht zu viel auf einmal zuzusetzen. Im entgegengesetzten Falle kann man leicht bedeutend abweichende Resultate erhalten, ja es kann sich sogar unter diesen Umständen ereignen, dass 1 Ccm. nur 2 Mgrm. anzeigt.

Mit Hülfe dieser Methode haben wir immer günstige Resultate beim Titriren des Harnes erzielt, wenn wir uns hierbei der von Pillitz angegebenen Probe bedienten; andere Endreactionen können dagegen hier leicht abweichende Resultate ergeben".

Und wenn Soxhlet dabei (a. a. O. S. 308) hinzufügt: „Wer mit reinem Traubenzucker, hergestellt nach dem von mir

---

[1]) Worm Müller und J. Hagen in „Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie" (1880) **23**, 220—221.

[2]) Vergl. Pflüger's Archiv (1878) **16**, 569—571 u. 590.

[3]) Vergl. Soxhlet, a. a. O. S. 304—305.

[4]) Bei 0,1proc. Zuckerlösungen ziehen wir vor, die dreifache und bei noch schwächeren Lösungen bisweilen sogar nur die doppelte Menge Wasser zuzufügen.

angegebenen Verfahren, arbeitet, wird sich leicht davon überzeugen, ... dass man unmöglich nach Knapp und Fehling mit dem bisher als richtig angenommenen Wirkungswerth beider Lösungen übereinstimmende Resultate erhalten kann, wie dies von Lenssen, Pillitz, Worm Müller und Knapp selbst angegeben wird", so verhält sich dies keineswegs so, wenn man das Titriren mit Knapp'scher Flüssigkeit auf die im hiesigen Institute gebräuchliche Weise ausführt. Davon haben sich nicht blos ich, sondern auch die Herren J. Hagen, Krogh, Sandberg und H. J. Vetlesen durch vergleichende Bestimmungen überzeugt, bei denen sie gewöhnlich die Stärke der angewandten Zuckerlösung nicht kannten. Ich will mich darauf beschränken, die Parallelversuche zwischen Knapp-scher und Fehling'scher Flüssigkeit anzuführen, welche von meinem früheren Assistenten, Herrn J. Vetlesen, kurze Zeit nach der Publication der Arbeit Soxhlet's angestellt wurden. Bei diesen Parallelversuchen wurde genau darauf geachtet, dass bei ein und demselben Versuche immer dieselbe Zuckerlösung und dieselbe Bürette angewandt wurden, sowie dass immer von derselben verdünnten — 1 Theil Zuckerlösung auf 9 Theile Wasser — Mischung der zuckerhaltigen Flüssigkeit in die Bürette gegossen wurde. Alle Titrirungen mit Fehling'scher Flüssigkeit und die meisten mit Knapp'scher Flüssigkeit, bei der er sich der Pillitz'schen Endreaction bediente, wurden zweimal ausgeführt; sowohl die Fehling'sche, wie die Knapp'sche Flüssigkeit, wurde mit 3 (—4) fachen Volumen Wasser verdünnt. Das Resultat war folgendes:

3%	wässr. Traubenzuckerlös.;	mit	Fehling	3,03%;	mit	Knapp	3,01%
2 „	„	„	„	2,03 „	„	„	2,0 „
1 „	„	„	„	1,01 „	„	„	1,01 „

Hierauf titrirte er Traubenzuckerlösungen im Harne.

3%	urinöse Traubenzuckerlös.;	mit	Fehling	3,12%;	mit	Knapp	2,94%
2 „	„	„	„	2,16 „	„	„	2,19 „
1 „	„	„	„	1,13 „	„	„	1,19 „

Aus diesen Versuchen, bei denen wie gewöhnlich 100 Ccm. Knapp'scher 250 Mgrm. Traubenzucker anzeigten, dürfte

hervorgehen, dass beide Verfahren unter bestimmten Bedingungen übereinstimmende Resultate ergeben können, ohne dass der Traubenzucker verunreinigt zu sein braucht[1]).

Um indess jeden Zweifel über die Reinheit des angewandten Zuckers zu heben, hat mein Assistent Otto mit Hülfe der im Institute durch längere Zeit gewonnenen Erfahrungen eine exacte Vergleichung zwischen Traubenzucker, welcher einerseits nach dem hier angegebenen Verfahren und andererseits nach Soxhlet's[1]) Methode dargestellt war, angestellt, worüber er in der folgenden Abhandlung berichten wird.

Die Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit;

von

Assistent Jac. G. Otto.

(Aus dem physiologischen Institut zu Christiania.)

Herr Dr. F. Soxhlet hat in einer grösseren Arbeit[2]), betitelt: „Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen

[1]) Gelegentlich ist hier zu bemerken, dass Soxhlet auch über Fehling'sche Flüssigkeit und Löwe's Kupfer-Glycerin-Natronlösung einige Bemerkungen macht, deren Correctheit ich nicht bestätigen kann. So behauptet er (a. a. O. S. 229), dass die Anwendung von längere Zeit hindurch aufbewahrter Seignettesalz-Natronlösung ebenso zu verwerfen ist, wie die von fertiger Fehling'scher Flüssigkeit. Wir haben hier im Institute die Seignettesalzlösung mehrere Jahre lang aufbewahren können, ohne dass die Bestimmungen deshalb abweichende Resultate ergeben haben. Ferner (S. 295) soll das Filtrat beim Titriren von diabetischen Harnen mit Fehling'scher Flüssigkeit nach Soxhlet immer aufgelöstes Cu_2O enthalten, was, wie bekannt, nur der Fall, wenn der Zuckergehalt sehr gering (unter ca. 0,5%) ist. Wenn Soxhlet (S. 229) angiebt, dass sich das nach Löwe's Vorschrift zubereitete Kupferoxydhydrat nicht längere Zeit hindurch aufbewahren lässt, ohne in schwarzes Kupferoxyd überzugehen, so will ich keineswegs leugnen, dass dies unter gewissen Umständen stattfinden kann, aber nach meinen Erfahrungen halten sich derartige Präparate unverändert mehrere Jahre hindurch.

[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 227—318.

Kupfer- und Zuckerlösungen", die Darstellung und titrimetrische Bestimmung des Traubenzuckers ausführlich behandelt. Da seine Resultate theilweise den im hiesigen Institut gewonnenen Erfahrungen widersprechen, so habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Worm Müller dieselben einer erneuerten Prüfung unterzogen, deren Resultat in dieser Abhandlung mitgetheilt werden soll.

I. Die Darstellung des Traubenzuckers.

Das beste Verfahren zur Herstellung des Traubenzuckers ist, wie bekannt, die Invertirung von Rohrzucker mit Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dieses Verfahren, das zuerst von Schwarz[1]) angegeben wurde, ist von Neubauer[2]) weiter ausgebildet worden. Um die Methode genau zu studiren und um die für dieselbe günstigsten Bedingungen zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an, welche sich indess nur durch den Gehalt von Salzsäure unterscheiden: In einer Mischung von 600 Ccm. 80 proc. Alkohols und 20 resp. 30 und 40 Ccm. rauchender Salzsäure wurde nach und nach pulverisirter Rohrzucker unter häufigem Schütteln so lange aufgelöst, bis die Flüssigkeiten eine gelbe Farbennuance anzunehmen anfingen. Während des Versuches wurden die Proben constant auf $+25^{0}$ gehalten.

Probe No. 1: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 20 Ccm. HCl nahmen 230 Grm. Rohrzucker auf; die Lösung kaum bemerkbar gelb.

„ No. 2: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 30 Ccm. HCl nahmen 244,5 Grm. Rohrzucker auf; schwachgelbe Flüssigkeit.

„ No. 3: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 40 Ccm. HCl nahmen 246 Grm. Rohrzucker auf; deutlich gelbe Färbung.

Die Versuche wurden am 26. October 1880 begonnen

[1]) Dingler's polytechn. Journ. **205**, 427.
[2]) Zeitschr. anal. Chem. **15**, 192.

und am 9. November unterbrochen, weil es wegen des beginnenden Gelbwerdens als zweckmässig erschien, mit dem Zusetzen aufzuhören, da es mir vorläufig nur darauf ankam, die Bedingungen festzustellen, unter denen das reinste Product entstand. Dies ist daher der Grund, warum diese Versuche eine verhältnissmässig geringe Ausbeute ergaben.

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Lösungen wurden dann durch mit Alkohol angefeuchtete Filter in trockene reine Glaskolben filtrirt, am 11. November an einen kalten Ort zur Krystallisation gestellt und später jeden Tag beobachtet. Am 17. November fingen die ersten Traubenzuckerkrystalle an, sich in No. 1 zu zeigen, am 19. in No. 2 und am 27. in No. 3. Die Ausscheidung nahm rasch zu in No. 1, etwas langsamer in No. 2 und war in No. 3 sehr gering. Da die Krystallmasse in keiner der Proben mehr zunahm, wurden dieselben am 10. Januar 1881 herausgenommen und auf folgende Weise behandelt:

Die Flüssigkeit wurde so vollständig wie möglich abgegossen und dem weissen Absatze 90proc. Alkohol zugesetzt. Am folgenden Tag wurde die Schicht auf dem Boden des Kolbens zerstossen und auf ein Saugfilter gebracht; sobald die Flüssigkeit auf diese Weise entfernt war, wurde die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, um dann wieder auf ein Saugfilter zu kommen u. s. w., und dieser Reinigungsprocess wurde wiederholt, bis der durchlaufende Alkohol keine saure Reaction mehr zeigte und eine Probe des Zuckers in concentrirter wässeriger Lösung mit HNO_3 und $AgNO_3$ keinen Niederschlag gab. Der Traubenzucker wurde dann zuerst im Vacuum, und später ca. 24 Stunden über concentrirter H_2SO_4 oder $CaCl_2$ bei 40° getrocknet.

Auf diese Weise behandelt, belief sich die Menge des gewonnenen Traubenzuckers und des zum vollständigen Auswaschen verbrauchten Alkohols auf:

Bei Probe	No. 1	30	Grm. Traubenz.	— 260	Ccm. Alkohol
„ „	„ 2	19	„ „	— 320	„ „
„ „	„ 3	11	„ „	— 330	„ „

Sowohl bezüglich der Menge des Productes wie der Ersparniss an Alkohol erwies sich also No. 1 als am zweckmässigsten.

Dies scheint vielleicht mit den früher im hiesigen Institute gewonnenen Erfahrungen in einigem Widerspruch zu stehen, insofern 30—40 Ccm. HCl zu 600 Ccm. Alkohol gewöhnlich eine grössere Ausbeute gegeben haben; aber dieser Unterschied dürfte wahrscheinlich davon herrühren, dass die Temperatur bei meinen Versuchen 5—10° höher war, als bei den früheren.

Es erübrigte jetzt nur noch, die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen Zuckers zu untersuchen, um sich mit Bestimmtheit für No. 1 aussprechen zu können.

Sämmtliche Proben waren vollständig schneeweiss, mit 20 proc. Wasser geschmolzen, selbst in dickeren Schichten ganz farblos, und Nichts konnte mich auf den Gedanken bringen, dass überhaupt ein Unterschied in der Reinheit zwischen ihnen existirte. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sie sich auch vollkommen gleich, indem alle bei einer Temperatur von 143—145° schmolzen, was indess zeigte, dass sie nicht ganz wasserfrei waren; ich nahm deshalb eine Bestimmung des Wassers vor, welche ergab:

Für No.	1	1,12 % H_2O
„ „	2	1,27 „ „
„ „	3	1,21 „ „

Nachdem sie im Wasserbad von 100° getrocknet worden waren, zeigten alle drei Proben den Schmelzpunkt: 146°, waren also wasserfrei.

Bei diesem Trocknen will ich übrigens etwas verweilen, weil dabei einige Vorsicht beobachtet werden muss. Wenn man nämlich den bei 40° getrockneten Zucker sogleich in ein Wasserbad von 100° setzen würde, so würde es sich häufig (durchaus nicht immer) ereignen, dass ein Theil des Zuckers vermöge seines Gehaltes an Wasser schmelzen und dadurch zum weiteren Gebrauch ungeeignet würde. Man hat deshalb die Temperatur successive langsam von ca. 40° auf 100° zu erhöhen, weshalb die Operation verhältnissmässig lange Zeit beansprucht, wenn es sich um etwas

grössere Mengen handelt; aber Vorsicht ist, wie bemerkt, nothwendig. Ich pflege den Zucker aus der Luftpumpe in ein Luftbad von 25—30° zu bringen und dann die Temperatur allmählich zu erhöhen.

Bei meinen späteren Versuchen über die Schwarz'sche Methode blieb ich also bei dem Verfahren No. 1 stehen; durch vollständiges Sättigen von 600 Ccm. 80proc. Alkohols und 20 Ccm. rauchender Salzsäure mit Rohrzucker[1]) bei + 25° im Laufe von 3—4 Wochen erhielt ich auch später eine Ausbeute von beinahe 50 % der angewandten Rohrzuckermenge. Nachdem ich auf diese Weise eine grössere Menge Traubenzucker gewonnen hatte, welcher mit Alkohol, wie früher erwähnt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde, schritt ich zur Untersuchung der Reinheit. Nach den vorläufigen Resultaten zu schliessen, musste ich annehmen, dass der auf diese Weise gewonnene Traubenzucker vollständig rein und wasserfrei war, und dass ein Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (Schwarz) oder aus Methylalkohol (Soxhlet) nicht nothwendig sei.

Um jedoch damit vollkommen in's Reine zu kommen, war es nothwendig, den auf diese Weise gewonnenen Traubenzucker, welchen ich Probe No. 1 nennen will, mit aus absolutem Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisirtem Zucker zu vergleichen. Eine Einwendung gegen das oben angewandte Verfahren kann unter allen Umständen erhoben werden, nämlich dass es viel zu lange dauert, da eine derartige Darstellung des Zuckers wenigstens 6 Wochen beansprucht und deshalb nicht angewandt werden kann, wo es darauf ankommt, sich reinen, wasserfreien Traubenzucker in kürzerer Zeit zu verschaffen.

Diese Schwierigkeit hat Soxhlet bei dem von ihm angegebenen Verfahren vermieden[2]). Die Invertirung geht hier im Laufe von einigen Stunden vor sich und die vollständige Ausscheidung innerhalb eines oder zweier Tage; aber das gewonnene Product ist — wie Soxhlet selbst be-

[1]) In der Regel wurden ca. 300 Grm. Rohrzucker aufgenommen.
[2]) A. a. O. S. 244—245.

merkt — nicht rein und muss umkrystallisirt werden. Man hat hier die Wahl zwischen dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und aus absolutem Alkohol. Beide geben, wie ich im Folgenden zeigen werde, gleiche Resultate, sowohl was Reinheit, als Ausbeute und Schnelligkeit betrifft.

Herr Soxhlet giebt an, dass er nicht ohne vorhergehende Syrupbildung und bedeutenden Materialverlust Traubenzucker aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren vermochte; dies kann jedoch nur darauf beruhen, dass er unter ungünstigen Versuchsbedingungen gearbeitet hat, denn, wie ich gleich zeigen werde, geht das Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ebenso bequem vor sich und giebt ebenso gute Ausbeute wie aus Methylalkohol. Es gelingt am besten auf folgende Weise:

Der nach Soxhlet's Verfahren oder auf anderem Wege dargestellte Traubenzucker wird 5—10 Minuten am Rückflusskühler mit etwas weniger absolutem Alkohol, als zu seiner vollständigen Auflösung nothwendig ist, gekocht. Hierauf wird die Flüssigkeit durch einen Kochtrichter bei 100° in einen Kolben filtrirt, der mit einem Kork verschlossen und sofort unter einen Strom von kaltem Wasser gesetzt wird. Schon nach einigen Minuten fängt dann in den meisten Fällen der Traubenzucker an, sich ohne vorhergehende Syrupbildung auszuscheiden. Nach dem Abkühlen wird der Kolben an einen kalten Ort gebracht, wo die vollständige Krystallisation innerhalb ca. 24 Stunden vor sich geht. Der ausgeschiedene Zucker wird mittelst eines Glasstabes entfernt, auf einem Saugtrichter mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und dann zuerst über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum und hierauf kurze Zeit hindurch im Luftbad bei einer Temperatur, welche successive von 50—100° erhöht wird, getrocknet. Auf diese Weise erhält man eine sehr gute Ausbeute, 50% und darüber, von der angewandten Menge Traubenzucker und erspart bedeutend an Zeit, da das Umkrystallisiren, Auswaschen und Trocknen nicht über zwei Tage beansprucht, so dass das ganze Verfahren der Darstellung von Traubenzucker nach Soxhlet's

Methode in ungefähr drei Tagen ausgeführt werden kann. Diesen Zucker will ich No. 2 nennen.

Der Vergleichung halber krystallisirte ich nun auch etwas Traubenzucker aus Methylalkohol um.

Ueberschüssiger Zucker wurde 5—10 Minuten mit Methylalkohol gekocht, auf die von Soxhlet[1]) angegebene Weise behandelt (spec. Gewicht 0,810 bei 20°), sodann bei Kochtemperatur in einen Kolben filtrirt, welcher sogleich unter einen Strom von kaltem Wasser gesetzt wurde. Wie von Soxhlet angegeben, fängt die Ausscheidung von Traubenzucker sogleich an und geht fast vollständig im Laufe von 24 Stunden vor sich. Der ausgeschiedene Zucker besitzt eine voluminösere Beschaffenheit, als der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte und lässt sich leichter als dieser aus dem Krystallisationskolben entfernen. Der aus Methylalkohol umkrystallisirte Zucker wird im Folgenden als Probe No. 3 bezeichnet.

Die auf diese Weise dargestellten Präparate No. 1, 2 und 3 unterwarf ich nun einer vergleichenden Untersuchung auf die Reinheit.

Sämmtliche Proben waren vollständig schneeweiss, erwiesen sich, mit 10% Wasser geschmolzen, selbst in dickeren Schichten vollkommen farblos, blieben sogar nach $^1/_4$stündiger Behandlung mit concentrirter H_2SO_4 unverändert und hatten einen Schmelzpunkt von genau 146°.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_6H_{12}O_6$.		Gefunden.			
		Probe No. 1.		No. 2.	No. 3.
C = 40,00 %		39,96	39,88	39,90	39,83
H = 6,67 „		6,78	6,79	6,79	6,80
O = 53,33 „		53,26	53,33	53,31	53,37
100,00		100,00	100,00	100,00	100,00

Hierauf nahm ich eine Bestimmung der specifischen Drehung vor. Diese wurde mittelst eines Hoffmann'schen Polarimeters mit Natriumlicht in einer Lösung von ungefähr

[1]) A. a. O. S. 246—247.

18,5% Gehalt ausgeführt. Das angewandte Rohr war 200 Mm. und die Richtigkeit des Maasses war von mir selbst controllirt worden.

Die näheren Daten sind:

	Probe No. 1.	No. 2.	No. 3.
l =	200 Mm.	200 Mm.	200 Mm.
p =	7,1705 Grm.	7,2262 Grm.	7,1858 Grm.
$p+q$ =	38,7080 „	38,8136 „	38,7384 „
d bei 17,5° =	1,0743 „	1,0767 „	1,0758 „
P =	18,5246 %	18,6178 %	18,5504 %
D =	20,98° [1])	21,14° [1])	21,05° [1])

woraus nach der Formel:

$$(\alpha)\,D = \frac{D\,(p+q)\,.\,1{,}00125}{p\,.\,d\,.\,l}$$

gefunden wird:

für No. 1: $(\alpha)\,D = 52{,}84$
„ „ 2: $(\alpha)\,D = 52{,}81$
„ „ 3: $(\alpha)\,D = 52{,}87$

Soxhlet fand für den aus Methylalkohol umkrystallisirten Traubenzucker $(\alpha)\,D = 52{,}85$, eine Zahl, welche also in besonders gutem Einklang mit den von mir gefundenen Werthen steht.

Nach dem oben Mitgetheilten kann kein Zweifel darüber obwalten, dass alle 3 Präparate chemisch reiner, wasserfreier Traubenzucker waren, und es erübrigt nur noch die Beantwortung der Frage: Welche dieser drei Modificationen ist die zweckmässigste zur Herstellung von Traubenzucker?

Wie oben gezeigt, ist das erste Verfahren sehr langwierig, aber was die Ausbeute anbelangt, das beste, da die Quantitäten Zucker, welche beim Auswaschen verloren gehen, sehr gering sind. Dasselbe ist deshalb dort anzuempfehlen, wo es nicht gerade darauf ankommt, sich sehr rasch reinen Zucker zu verschaffen. Die Arbeit, welche diese Darstellungsweise erfordert, ist sehr unbedeutend, so dass man die ganze Zeit mit etwas Anderem beschäftigt sein kann und sich nur gelegentlich damit zu befassen braucht.

Dagegen verdient Soxhlet's Methode, verbunden mit einer Umkrystallisirung aus absolutem Alkohol oder Methylalkohol

[1]) Durchschnittszahl von 20 Ablesungen.

unbedingt den Vorzug, was Schnelligkeit betrifft. Ob das Umkrystallisiren mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten vorgenommen wird, ist einerlei. Absoluter Alkohol ist insofern vorzuziehen, als er in dem im Handel vorkommenden Zustande benutzt werden kann, während der Methylalkohol umdestillirt werden muss. Der letztere bietet dagegen wieder den Vortheil, dass sich der ausgeschiedene Zucker leichter vom Krystallisationsgefäss entfernen lässt, so dass die Vortheile und Mängel beider Verfahren ungefähr einander aufwiegen, und es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass sie beide gleich gut sind.

Nach dem vorher Gesagten, kann es nur auf weniger günstigen Versuchsbedingungen beruhen, wenn Soxhlet beim Umkrystallisiren von Traubenzucker aus absolutem Alkohol einen so schlechten Ertrag gehabt hat; denn ich kann dafür einstehen, dass Jeder, der nach den oben angegebenen Regeln arbeitet, ebenso leicht aus absolutem Alkohol wie aus Methylalkohol Traubenzucker umkrystallisirt erhalten wird, was auch durch die Erfahrungen bekräftigt wird, welche Schwarz, Neubauer und Worm Müller gesammelt haben.

II. Die Titrirung des Traubenzuckers mit Knapp'scher Flüssigkeit.

Nach Knapp sollen 100 Ccm. alkalischer Cyanquecksilberlösung (10 Grm. $HgCy_2$ auf 1 Liter) 0,250 Grm. Traubenzucker entsprechen. Diese Angabe wurde durch die im hiesigen Institut längere Zeit hindurch mit dieser Flüssigkeit ausgeführten Titrirungsversuche bestätigt, aber wohl gemerkt nur unter besonderen Bedingungen, welche genau befolgt werden müssen. Die in dieser Beziehung nothwendigen Cautelen sind von Worm Müller und Hagen in Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie [16] 1878, S. 569—571 und [23] 1880, S. 220 beschrieben. Die Genannten führen gleichfalls an, dass das von ihnen angegebene Verfahren mit dem Fehling'schen vollkommen gleichgestellt ist, ja, was den Harn betrifft, diesem gegenüber sogar bedeutende Vortheile besitzt.

Soxhlet ist zu einem anderen Resultat gekommen, da er angiebt, dass der Titer der Knapp'schen Flüssigkeit 25% niedriger ist, als oben angegeben, indem er (l. c. S. 306) sagt: „Aus allen Versuchen geht das eine sehr bemerkenswerthe Resultat hervor, dass der von Knapp angegebene Wirkungswerth seiner Lösung ganz und gar unrichtig ist. Nach Knapp sollen 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker oder 100 Ccm. der nach seiner Vorschrift bereiteten Lösung durch 250 Mgrm. Traubenzucker reducirt werden. Diese Zahl wurde in keinem Versuche erreicht". und weiter S. 307: „Titrirt man die Knapp'sche Lösung mit einer Auflösung von reinem Traubenzucker unter Anwendung der von Knapp benutzten Quecksilberprüfungsmethode und nach den allgemeinen Regeln der Maassanalyse, so findet man, dass zur Reduction von 100 Ccm. Knapp'scher Lösung nicht mehr als 193, höchstens 200 Mgrm. Traubenzucker nothwendig sind, während Knapp 250 Mgrm. verbrauchte." Worm Müller und J. Hagen heben als die wichtigsten Bedingungen dafür, dass Knapp'sche Flüssigkeit nach dem Reductionsverhältniss 100 Ccm. Knapp = 250 Grm. Traubenzucker brauchbare Resultate liefern soll, hervor, dass die Titrirflüssigkeit verdünnt und die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt werden muss, indem sonst 100 Ccm. Knapp immer weniger als 250 Grm. Traubenzucker anzeigen. Als Endreaction wandten sie die von Pillitz angegebene an, welche in der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf mit der Flüssigkeit befeuchtetes Filtrirpapier besteht. Dieselbe hört allerdings ein wenig früher auf als die mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff im Filtrat vorgenommene, aber die Verfasser erhielten, wie gesagt, gute Resultate mit der erstgenannten und benutzten daher dieselbe, da sie unbedingt viel bequemer, als die Reaction im Filtrate ist.

Bevor ich weiter gehe, will ich in Kürze die Resultate besprechen, zu denen Worm Müller und Vetlesen bei Wiederholung der Soxhlet'schen Versuche gelangt sind. Die Empfindlichkeit der Endreaction fanden sie mit Soxhlet

ganz übereinstimmend; wenn sie unverdünnte Knapp'sche Flüssigkeit anwandten und die Traubenzuckerlösung auf ein Mal zusetzten, so constatirten sie, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit mittelst Pillitz'scher Reaction nur 0,193 bis 0,198 Grm. Traubenzucker anzeigten, wie von Soxhlet[1]) angegeben. Wurde dagegen die Traubenzuckerlösung nach und nach zugesetzt, so zeigten 100 Ccm. ca. 0,215 Grm. Traubenzucker an. Vergl. folgende Versuche:

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit ohne Zusatz von Wasser gekocht und mit 19,4 Ccm. Zuckerlösung (1%) auf ein Mal versetzt. Reaction nach Pillitz. Wurden 19,6—19,8 Ccm. zugesetzt, so erhielt man entweder eine zweifelhafte oder keine Reaction und bei 20 Ccm. gar keine. Die Endreaction hörte dagegen später im Filtrat auf, denn dieses gab bei 20,4 Ccm. sowohl mit HCl resp. Essigsäure und H_2S, wie mit $(NH_4)_2S$ Spur von Reaction. Dieselbe hörte erst bei 20,5 Ccm. Zuckerlösung auf.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit gekocht und successive mit 20 Ccm. Zuckerlösung (1%) versetzt gaben starke Reaction nach Pillitz; dann wurde noch 1 Ccm. Zuckerlösung zugesetzt; noch immer deutliche Reaction, welche erst nach Zusetzen von noch 1 Ccm. Zuckerlösung, also nach Anwendung von 22 Ccm. Zuckerlösung, aufhörte. Dagegen war sie im Filtrat bei Anwendung von 22,5 Ccm. noch deutlich und hörte erst bei 23 Ccm. auf.

Wurde dagegen die Knapp'sche Flüssigkeit mit ca. 4 Volumen Wasser verdünnt, so erhielt man ein ganz anderes Resultat, wenn die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt wurde, während es nicht wesentlich verschieden war, wenn sie auf einmal zugesetzt wurde; vergl. folgende Versuche:

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 400 Ccm. Wasser wurden gekocht und auf ein Mal mit 19,7 Ccm. Zuckerlösung (1%) versetzt. Man erhielt eine schwache Andeutung von einer Reaction nach Pillitz, welche bei 19,9 Ccm. ganz aufhörte. Die Reaction im Filtrat hielt sich vielleicht etwas länger, war aber auch hier bei Anwendung von mehr als 20,5 Ccm. Zuckerlösung verschwunden.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 400 Ccm. Wasser wurden gekocht und einer 1proc Zuckerlösung successive Cubikcentimeter nach Cubikcentimeter zugesetzt. Nach 20 Ccm. starke Reaction, nach 22 Ccm. ebenfalls deutliche. Bei 24 Ccm. etwas schwächer, bei 24,5 Ccm. ein

[1]) Soxhlet, a. a. O. S. 304—305.

bemerkbarer gelber Teint in dem Rande des Fleckes, bei 25 Ccm. keine Reaction. Hier war also die Grenze.

Die Versuche wurden mit schwächeren Zuckerlösungen (0,1%—0,2%) wiederholt, und es zeigte sich dann constant, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit, wenn die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt wurde, ca. 0,250 Grm. Traubenzucker anzeigten. Bei noch schwächeren Lösungen war es jedoch zweckmässiger, die Knapp'sche Flüssigkeit mit der (2-) 3fachen Wassermenge zu verdünnen, da 100 Ccm. sonst leicht etwas mehr als 0,250 Grm. Traubenzucker anzuzeigen vermochten.

Da diese Experimente leicht zu wiederholen sind, so will ich nicht noch weiter in die Details eingehen, sondern mich nur darauf beschränken, meine eigenen Versuche zu beschreiben, welche sich insofern von den vorhergehenden unterscheiden, als ich die Pillitz'sche Reaction nur interimistisch benutzte und es als practisch ansah, die schliessliche Endreaction im Filtrat mittelst Essigsäure und H_2S anzustellen, da ich die Endreaction nach Pillitz nicht mit derselben Schärfe wie die anderen beurtheilen konnte.

Wie unten gezeigt werden soll, habe ich bestätigen können, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit 0,250 Grm. Traubenzucker anzeigen, wenn die Titrirung unter entsprechenden Bedingungen ausgeführt wird. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass man genaue Zuckerbestimmungen mit Knapp'scher Flüssigkeit erhalten kann, wenn man dieselbe mit dem 2 — 3fachen Volumen Wasser bei niedrigeren und dem 3 — 4fachen Volumen bei stärkeren Concentrationen der Zuckerlösung verdünnt und das Zusetzen derselben successive geschieht. Im Uebrigen habe ich folgendes Verfahren benutzt.

Eine dem ungefähren Zuckergehalt der Zuckerlösung entsprechende Menge Knapp'scher Flüssigkeit wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und in einer Kochflasche bis zum schwachen Kochen erhitzt; dann wurde die Traubenzuckerlösung (1% $C_6H_{12}O_6$ oder weniger) aus einer Bürette in Mengen von ca. 2 Ccm. zugesetzt, indem zwischen dem jedesmaligen Zusetzen $^1/_2$—1 Minute gekocht wird. So-

bald sich das ausgeschiedene Quecksilber gut abgesetzt hat, und die darüberstehende Flüssigkeit klar ist, wird die Reaction nach Pillitz untersucht. Die Zuckerlösung wird dann in geringeren Mengen (1—0,5—0,2 Ccm.) hineingeträufelt und zwischen dem jedesmaligen Zusetzen wird nach $^1/_2$—1 Minute langem Kochen die Reaction geprüft. Sobald dieselbe auf dem Filtrirpapier zweifelhaft wird, so reagirt man im Filtrat auf aufgelöstes Quecksilber mittelst Essigsäure und Schwefelwasserstoff, bis es sich frei davon zeigt. Die dem angewandten Volumen Knapp'scher Flüssigkeit — nach dem Reductionsverhältniss 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 0,250 Grm. Traubenzucker — entsprechende Zuckermenge giebt dann das in der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Zuckerlösung enthaltene Quantum Zucker, woraus der Procentgehalt leicht berechnet werden kann. Der bei sämmtlichen Versuchen angewandte Traubenzucker war nach einer der Methoden, welche in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden, dargestellt und demnach vollständig rein. Die untenstehende Versuchsreihe mit 1—0,05proc. Traubenzucker zeigt die erhaltenen Resultate.

Versuche mit 1proc. Traubenzuckerlösung.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 300 Ccm. Wasser wurden gekocht und aus einer Bürette nach ca. $^1/_2$ Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. Zuckerlösung versetzt; starke Reaction nach Pillitz; mit 1, 1, 1 Ccm. schwache Reaction, 0,5, 0,5, 0,5 Ccm. keine Reaction nach Pillitz, aber schwache im Filtrat mit Essigsäure und H_2S; mit 0,2, 0,2 Ccm. versetzt sehr schwach im Filtrat, durch Zusetzen von noch 0,2 Ccm. keine Reaction. Im Ganzen wurden also 25,1 Ccm. Zuckerlösung verbraucht; die gefundene Menge war also 0,992 % statt 1 % Zucker.

Derselbe Versuch mit 4 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit wiederholt gab dieselben Resultate.

Bei Traubenzuckerlösungen von 1 % erwies sich also die Methode als vollkommen anwendbar; denn der kleine Unterschied zwischen 0,992 und 1 % kann als ein Versuchsfehler bezeichnet werden, welcher innerhalb der Grenzen des Unvermeidlichen liegt, und man darf auch nicht unberücksichtigt lassen, dass die Reaction bei 25,1 Ccm. beendet war,

so dass das Resultat eigentlich dem wirklichen Gehalte näher liegt.

Versuche mit 0,5proc. Traubenzuckerlösung.

50 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 150 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. ½ Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. Zuckerlösung versetzt; starke Reaction nach Pillitz, welche erst nach weiterem Zusetzen von 1, 1, 0,5 Ccm. verschwand. Reaction im Filtrate, aber schwach; mit 0,5 Ccm. versetzt zweifelhafte Reaction im Filtrate; nach fernerem Zusetzen von 0,1 Ccm. Zuckerlösung absolut keine. Im Ganzen wurden also 25,1 Ccm. Zuckerlösung verbraucht. Man findet somit, dass die Lösung 0,498 statt 0,5 % Zucker enthält.

Eine Wiederholung des Versuches mit 50 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 200 Ccm. Wasser gab dieselben Resultate.

Auch hier wurden also genaue Resultate nach dem Reductionsverhältnisse 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 0,250 Grm. Traubenzucker erhalten.

Versuche mit 0,25proc. Traubenzuckerlösung.

25 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 75 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. ½ Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. einer 0,25proc. Zuckerlösung versetzt. Starke Reaction nach Pillitz; ferner 1, 1, 1, 1 Ccm. zugesetzt; schwache Reaction nach Pillitz; weitere 0,5, 0,3, 0,2 Ccm. zweifelhafte Reaction im Filtrate und nach fernerem Zusetzen von 0,1 Ccm. absolut keine. Im Ganzen wurden 25,1 Ccm. Zuckerlösung zum vollständigen Ausfällen des in 25 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit enthaltenen Quecksilbers verbraucht. Dann findet man, dass die Zuckerlösung 0,249 statt 0,25 % Traubenzucker enthält.

Bei derselben Concentration der Zuckerlösung geben indessen Verdünnungen der Titrirflüssigkeit mit 4 Vol. Wasser weniger genaue Resultate, da in einem Versuche mit diesem Verdünnungsgrade 26,5 Ccm. Zuckerlösung statt 25 Ccm. verbraucht wurden.

Versuche mit 0,1proc. Zuckerlösung.

10 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 30 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. ½ Minute langen Zwischenräumen mit 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1 Ccm. Zuckerlösung versetzt. Schwache Reaction nach Pillitz; 0,5 Ccm. zugesetzt gaben keine auf dem Papier, eine schwache im Filtrat und nach fernerem Zusetzen von 0,5 Ccm. keine Reaction. Im Ganzen wurden also 25 Ccm. verbraucht und die Traubenzuckerlösung wird als eine 0,1proc. befunden.

Ein Verdünnungsverhältniss von 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit gab dasselbe Resultat.

Versuche mit 0,05proc. Zuckerlösung.

5 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 15 Ccm. Wasser wurden gekocht und in Zwischenräumen von ½ Minute mit 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. einer 0,05proc. Zuckerlösung versetzt. Gute Reaction nach Pillitz; ferner zugesetzt 1, 1, 0,5 Ccm.: sehr schwach nach Pillitz; bei weiterem Zusetzen von 0,5, 0,2 Ccm. schwache Reaction im Filtrate und bei noch 0,1 Ccm. keine Reaction. Verbraucht wurden 25,3 Ccm. Zuckerlösung. NB. Man findet, dass dieselbe 0,049 % statt 0,05 % Traubenzucker enthält.

Bei einem Versuche mit 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit wurden 25 Ccm. Zuckerlösung verbraucht. Man erhielt also ein ganz genaues Resultat, so dass bei einem so niedrigen Procentgehalt der Zuckerlösung ein Verdünnungsverhältniss von 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit vorzuziehen wäre.

Aus dieser Versuchsreihe geht als günstigster Verdünnungsgrad der zum Titriren verwendeten Knapp'schen Flüssigkeit 3 Volume Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit hervor. Bei höheren Concentrationen der Zuckerlösung (1—0,5 %) kann man das Verhältniss 4 Volume Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit anwenden, weil in diesem Falle die durch den Zusatz der Zuckerlösung bewirkte weitere Verdünnung gering ist, während das Gegentheil bei niedrigeren Concentrationen stattfindet, da die Titrirflüssigkeit während der Analyse so verdünnt wird, dass sie einen ursprünglichen Verdünnungsgrad von 4 Volumen Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit nicht verträgt. Dies gilt besonders von Zuckerlösungen von 0,1 % und darunter, wo sogar das Verhältniss von 2 Volumen Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit als das günstigste angesehen werden muss.

Wie die Versuche zeigen, erhält man bei zweckmässiger und gleichmässiger Ausführung der Titrirungen und Beobachtung der oben erwähnten Cautelen stets gute Resultate mit Knapp'scher Flüssigkeit, welche unter diesen Umständen das angegebene Reductionsverhältniss zeigt, und wenn Soxhlet behauptet, dass dies nie der Fall sei, so beruht dies nur darauf, dass er unter anderen Bedingungen operirt hat; denn die Methode ist rein empirisch und als solche an gewisse Bedingungen geknüpft, denen absolut Genüge geschehen muss, wenn man brauchbare Resultate zu erhalten hoffen will.

Zum Schluss will ich noch hervorheben, dass meine Resultate nicht absolut identisch mit denen sein können, welche Worm Müller, H. J. Vetlesen und Hagen erhalten haben, da sich dieselben ausschliesslich der Pillitz'schen Reaction bedient haben, während ich schliesslich, um mich zu überzeugen, dass keine Spur von aufgelöstem Quecksilber vorhanden war, in dem Filtrat auf dasselbe mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff reagirte, in welchem Falle die Endreaction etwas länger anhält; aber der Unterschied ist so gering, dass man durch eine kleine Modification des Verdünnungsgrades oder der Zusetzungsweise leicht zu übereinstimmenden Resultaten gelangen kann. Man sollte übrigens nach Soxhlet annehmen, dass es nie gelingt, das Filtrat frei von Quecksilber zu erhalten, denn er sagt (l. c. S. 312): „Bei Anwendung Knapp'scher Lösung gelang mir eine gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Quecksilbers nicht, weil dasselbe immer durch's Filter ging." Aber Soxhlet wendet, wohl bemerkt, Asbestfilter an. Was gewöhnliche Papierfilter anbelangt, so habe ich das keineswegs bestätigen können, da es schliesslich immer gelang, das Filtrat frei von Quecksilber zu erhalten, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren nicht zu lange stehen gelassen wurde, weil dann, wie Worm Müller und Hagen nachgewiesen haben, das ausgeschiedene Quecksilber nach und nach aufgelöst wird.

Nach dem oben Mitgetheilten ist es mir demnach gelungen, bei Anwendung von Lenssens Endreaction (Essigsäure und H_2S im Filtrat) gute Resultate zu erhalten, aber ich habe mich auch persönlich davon überzeugt, dass Andere ebenso genaue Resultate durch z. B. die Pillitz'sche Endreaction erhalten können, wiewohl dieselbe für mich weniger günstig ausfiel.

Auch die anderen vorgeschlagenen Proben auf die letzte Spur aufgelösten Quecksilbers habe ich versucht, jedoch ohne Erfolg, so dass ich, wie erwähnt, bei Essigsäure und Schwefelwasserstoff in einer abfiltrirten Probe stehen geblieben bin.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich, um die Zuverlässigkeit des Verfahrens ganz sicher constatiren zu können, mehrere von Anderen zubereitete Traubenzuckerlösungen,

deren Procentualgehalt mir unbekannt war, titrirt habe, und immer mit günstigem Resultate, da die Fehler nie die in den obenstehenden Versuchsreihen erhaltenen überstiegen, wenn darauf geachtet wurde, die Zuckerlösung so stark zu verdünnen, dass sie nicht stärker als ca. 1 proc. wurde.

Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten;

von

N. Menschutkin.

Zur Bestimmung der Isomerie organischer Verbindungen werden folgende Methoden angewendet: die Methode der Synthese, die Methode der Analyse und die Methode, welche man die ähnlicher Verwandlungen nennen kann.

Bei Anwendung der synthetischen Methode wird die zu untersuchende Verbindung aus einfacheren gebildet, wohingegen man bei der analytischen Methode die complicirtere Verbindung in einfachere auflöst. An den organischen Verbindungen waren diese Methoden von Dumas zuerst angewandt zum Studium der Isomerie (Metamerie) zusammengesetzter Aether und Amide. Die Anwendung dieser Methoden ist nur in den Fällen möglich, wo die Constitution der einfacheren Verbindungen, welche man zur Synthese benutzt, oder welche aus der complicirteren Verbindung entstehen, bekannt ist. Obgleich diese Methoden einer allgemeinen Anwendung fähig sind, werden sie doch hauptsächlich zur Bestimmung der Isomerie solcher Verbindungen angewandt, bei welchen man die geforderten synthetischen und analytischen Reactionen leicht ausführen kann, also bei den verschiedenartigen Aethern, Amiden u. dgl. m. Zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole, Säuren, Kohlenwasserstoffe, deren Synthese, sowie Analyse mit Schwierig-

keiten verknüpft ist, wird gewöhnlich die Methode der ähnlichen Verwandlungen angewandt.

Die Methode der ähnlichen Verwandlungen besteht darin, dass an den isomeren Verbindungen der Verlauf irgend einer Reaction studirt wird. Zur Zeit wird gewöhnlich dazu die Oxydation gewählt, so z. B. bei der Bestimmung der primären, secundären oder tertiären Natur der Alkohole, bei der Bestimmung der Isomerie der aromatischen Kohlenwasserstoffe u. a. Da die verschiedenartigsten Reactionen bei der Methode der ähnlichen Verwandlungen angewandt werden können, so ist diese Methode einer verbreiteten Anwendung zur Bestimmung der Isomerie der organischen Verbindungen fähig. Nur in der einen Hinsicht steht sie den Methoden der Synthese und Analyse nach, dass sie eigentlich nur zur Unterscheidung der isomeren Verbindungen dient und nicht die nächste Ursache der Isomerie erklärt. Im Princip kann diese Methode auf zweierlei Art angewandt werden:

1) indem man die Qualität der bei der ähnlichen Verwandlung der isomeren Verbindungen sich bildenden Produkte untersucht. Zu dieser Abtheilung gehören alle zur Zeit bekannten Anwendungen der Methode der ähnlichen Verwandlungen. Bestimmt man z. B. die Natur der Alkohole durch Oxydation, so untersucht man die sich hierbei bildenden Aldehyde, Ketone oder Säuren. Oder, um ein anderes Beispiel anzuführen, wenn man die Isomerie der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe durch die Einwirkung von Jodwasserstoff bestimmt, so ermittelt man die Natur der gebildeten Alkyljodüre u. s. w.

2) Eine von den obigen principiell verschiedene Anwendung der Methode ähnlicher Verwandlungen zur Bestimmung der Isomerie der organischen Verbindungen besteht darin, dass man die Produkte ähnlicher Verwandlungen der Quantität nach bestimmt. Hierher gehört die Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren nach der Geschwindigkeit und der Grenze ihrer Aetherificirung; dieselbe bietet den ersten Fall der Anwendung der quantitativen Methode ähnlicher Verwandlungen zur Bestimmung der Isomerie dar.

I. Bestimmung der Isomerie der Alkohole.

Die neue Methode der Isomeriebestimmung der Alkohole besteht darin, dass der zu untersuchende Alkohol mit einer molecularen Quantität Essigsäure bei 155° ätherificirt und die Geschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung bestimmt wird. Ein Vergleich der erhaltenen Aetherificirungsdaten mit den unten gegebenen Aetherificirungsdaten der Alkohole genügt, um die Isomerie des zu untersuchenden Alkohols zu ermitteln.

Zur Ausführung des Versuchs sind folgende Substanzen nothwendig:

1) Essigsäure. Die vollkommene Reinheit dieser Substanz ist unbedingt nothwendig; sie muss bei 16,8° schmelzen; die kleinste Wassermenge würde die Aetherificirungsdaten ändern. Die Darstellung kann ich als bekannt voraussetzen, bemerke nur, dass durch Schütteln mit Phosphorsäureanhydrid und Destilliren der bei + 10° krystallisirten Fractionen der Essigsäure man viel rascher zum Ziele kommt, als durch alleiniges Krystallisiren.

2) Titrirtes Barytwasser. Um ein vollkommen wasserklares Barytwasser zu bekommen, werden 25 Grm. des gewässerten Barythydrats in 1 Liter Wasser gelöst und die wohl verkorkte Lösung wird auf einige Tage bei Seite gestellt, bis sich der Niederschlag von kohlensaurem Baryt vollkommen abgesetzt hat und die Flüssigkeit über dem Niederschlage klar erscheint. Wird das Gesagte nicht beobachtet, so bekommt man beim Filtriren trübe Lösungen, die mit der Zeit einen Absatz von kohlensaurem Baryt geben. In die Flasche, in welcher das titrirte Barytwasser aufgehoben wird, giebt man, ebenfalls einige Tage vor dem Filtriren, etwas Barytwasser, und spült es erst unmittelbar vor dem Filtriren aus. Bedient man sich dabei der Wasserpumpe, so bekommt man, wie gesagt, vollkommen klares Barytwasser. Der Titer der Barytlösung wird durch Abdampfen einer gemessenen Quantität mit Schwefelsäure im Platintiegel bestimmt.

3) Der zu untersuchende Alkohol muss ebenfalls im

Zustande vollständiger Reinheit vorliegen; bei Anwendung unreiner Alkohole werden die falschen Aetherificirungsdata, die man bekommt, zu falschen Schlüssen führen. Nicht nur die Abwesenheit fremder Substanzen im Alkohol ist unumgänglich nothwendig, der Alkohol muss auch vollkommen wasserfrei sein. Die Abwesenheit des Wassers lässt sich am besten in der Art constatiren, dass man die Aetherificirung zweimal vornimmt, wobei man nach dem ersten Versuche den Alkohol noch einmal mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. Werden sodann auch bei dem zweiten Versuche dieselben Aetherificirungsdata erhalten, so ist das ein Zeichen der Reinheit des Alkohols.

Hat man alle nöthigen Substanzen vorräthig, so schreitet man zur Herstellung einer molecularen Mischung von Alkohol und der Essigsäure. Der Alkohol wird in einem kleinen Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel auf einer feinen Waage abgewogen und die nöthige Quantität Essigsäure aus einer in Zwanzigstel-Cubikcentimeter getheilten Pipette zuletzt tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird in tarirte Glasröhren eingeschmolzen[1]) und dieselben nach dem Wägen in einem Glycerinbade bei der constanten Temperatur 155° die nöthige Zeit erwärmt. Alle diese Manipulationen, sowie die dazu gehörigen Apparate sind ausführlich in Liebig's Annalen 195, 336 u. flg. beschrieben.

Die Anzahl der Röhrchen, in welche man die Mischung einschliesst, falls man die Geschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung bestimmen muss, darf nicht weniger als vier sein: zwei zur Bestimmung der Geschwindigkeit und zwei zur Bestimmung der Grenze. Bei diesen Bestimmungen muss man folgende Cautelen im Auge behalten:

Bei der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit werden die beiden dazu bestimmten Röhrchen an demselben Haken im Glycerinbade aufgehängt. Der Versuch gilt nur in dem Falle für correct, wenn die beiden Röhrchen für die Anfangsgeschwindigkeit naheliegende Ziffern geben. Wegen

[1]) Man prüfe die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Essigsäure.

der Wichtigkeit der Anfangsgeschwindigkeit für die Isomeriebestimmungen muss der ganze Versuch möglichst genau ausgeführt werden. Die gefüllten Röhrchen setzt man in das auf der richtigen Temperatur (155°) erhaltene Bad und nach Verlauf von 60 Minuten werden sie rasch aus dem Bade genommen und sofort mit Wasser abgekühlt. Arbeitet man mit festen Alkoholen, so ist es rathsam, sie durch leichtes Erhitzen in Lösung zu bringen, gut umzuschütteln und sodann im Bade aufzuhängen.

Für die Bestimmung der Aetherificirungsgrenze braucht man wenigstens zwei Röhrchen; rathsam ist es aber, deren drei oder vier zu nehmen. Die erste Bestimmung macht man nach dem Erwärmen während 144 Stunden (6 Tagen), die zweite, zur Controle, nach 216 Stunden (9 Tagen). Geben diese beiden Bestimmungen gleiches Resultat, so ist die Bestimmung der Grenze gelungen. In der Mehrzahl der Fälle ist die angegebene Zeit vollkommen ausreichend zum Erreichen der Aetherificirungsgrenze. Es ist wichtig zu notiren, ob das System homogen bleibt, denn in nicht homogenen Systemen kann die Grenze, je nach den Umständen, wechseln. Ich werde weiter angeben, bei welchen Isomeriebestimmungen die Nichthomogenität des Systems ohne Belang ist.

Um nach mehrtägigem Erwärmen die Röhrchen nicht zu verwechseln, verfahre ich folgendermaassen: Jedes Röhrchen wird unter einer gewissen Nummer aufgeschrieben; alle Röhrchen mit derselben Mischung von Alkohol und Säure bilden eine aparte Serie. Die Haken im Bade sind auch nummerirt, und die Nummer des Hakens wird jedesmal notirt. Endlich kennt man auch das Gewicht jedes Röhrchens. Ist der Versuch beendet, er mag Wochen dauern, so giebt das Gewicht des Röhrchens ein sicheres Merkmal, welches vor jeder Verwechselung schützt.

Ist der Versuch beendet und die Anfangsgeschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung berechnet, so werden die erhaltenen Daten mit denen der folgenden Tabellen verglichen.

Tabellen zur Isomeriebestimmung der Alkohole.

Bei der Bestimmung der Isomerie der Alkohole hat man deren primäre, secundäre oder tertiäre Natur und womöglich auch die Isomerie des Alkoholradicals oder der Alkoholradicale zu ermitteln. Dies geschieht durch Vergleich der in folgenden Tabellen zusammengestellten Aetherificirungsdaten der untersuchten Alkohole, mit denen, welche man für den Alkohol gefunden hat, dessen Isomerie bestimmt werden soll.

Merkmale der primären Alkohole. Reihe der normalen Alkohole. Anfangsgeschwindigkeit etwa 47 pCt. Die kleinste Grenze in dieser Reihe ist 66,57 pCt. Untersucht wurden folgende Alkohole:

	Anfangsgeschw.	Grenze.
Methylalkohol	55,59	69,59
Aethylalkohol	46,81	66,57
Propylalkohol	46,50	66,85
Norm. Butylalkohol	46,85	67,00
Norm. Octylalkohol	46,57	72,34

In der Tabelle ist auch die Grenze des Octylalkohols aufgenommen, obgleich bei 155° das octylessigsaure System nicht vollkommen homogen ist. Für die Anwendung der Aetherificirung zur Isomeriebestimmung ist in diesem Falle die Nichthomogenität nicht von Belang, da die grosse Anfangsgeschwindigkeit sehr scharf diese Reihe der Alkohole kennzeichnet. Die primäre Natur dieser Alkohole wird durch die Grenze charakterisirt, welche die höchste ist unter allen Alkoholen; die normale Structur des Kohlenwasserstoffradicals bekundet sich durch die unter allen Alkoholen grösste Anfangsgeschwindigkeit.

Primäre Isoalkohole. Bezüglich der Grenzen, die gleich sind oder denen der normalen Alkohole nahe liegen, unterscheiden sich die Isoalkohole durch eine Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit. Die Bestimmung der letzteren ist mithin hier besonders wichtig. Untersucht wurde nur der Isobutylalkohol.

	Geschwindigkeit.	Grenze.
Isobutylalkohol	44,36	67,38

Ungesättigte primäre Alkohole. Die Anfangsgeschwindigkeiten, sowie die Grenzen sind kleiner als die der vorhergehenden Alkohole, jedoch grösser als die der nachfolgenden. Die Grenzen sind nahe denen der secundären Grenzalkohole, von welchen aber diese Alkohole durch die hohe Anfangsgeschwindigkeit unterschieden sind.

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O$	Allylalkohol	35,72	59,41
$C_nH_{2n-2}O$	Propargylalkohol	20,50	?
	Borneol (?)	25,12	?
$C_nH_{2n-6}O$	Benzylalkohol	38,64	60,75

Beispiel der Isomeriebestimmung. Unter den in die Tabelle aufgenommenen primären Grenzalkoholen ist kein einziger, dessen Structur noch unbestimmt wäre. Vielleicht könnte man auf den Octylalkohol hinweisen, dessen normale Structur erst unlängst festgestellt ist, welche aber vollkommen durch dessen Aetherificirungsdata bewiesen wird. Die hohe Grenze dieses Alkohols zeigt, dass wir einen primären Alkohol vor uns haben; seine hohe Anfangsgeschwindigkeit (46,57 pCt.) führt zu dem gleichen Schluss.

Auf die Bestimmung der Isomerie des Borneols, welches auch unter die primären Alkohole aufgenommen ist, werde ich sogleich zurückkommen.

Merkmale der secundären Alkohole. Niedrigere Grenzen und kleinere Geschwindigkeiten, als die der primären Alkohole, charakterisiren die secundären Alkohole. Für die Bestimmung der Isomerie sind erforderlich die Kenntniss der Anfangsgeschwindigkeit, sowie der Grenze.

Grenzreihe. Es wurden folgende zu dieser Reihe gehörigen Alkohole untersucht:

	Geschw.	Grenze.
Dimethylcarbinol, C_3H_8O	26,53	60,52
Aethylmethylcarbinol, $C_4H_{10}O$	22,59	59,28
Isopropylmethylcarbinol, $C_5H_{12}O$	18,95	59,31
Diäthylcarbinol, $C_5H_{12}O$	16,93	58,66
Aethylisobutylcarbinol, $C_7H_{14}O$	18,23	63,06
Hexylmethylcarbinol, $C_8H_{18}O$	21,19	62,03

Die Geschwindigkeiten liegen zwischen 21,19 pCt. und 26,53 pCt., die Grenzen zwischen 58,66 pCt. und 63,06 pCt.

Die secundäre Natur dieser Alkohole wird durch diese Werthe sehr scharf gekennzeichnet; für die genauere Bestimmung der Isomerie der Alkoholradicale sind diese Data jedoch ungenügend.

Ungesättigte Reihen der secundären Alkohole zeigen kleinere Geschwindigkeiten und Grenzen im Vergleich mit der Grenzreihe.

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O$	Aethylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$	14,85	52,25
	Menthol, $C_{10}H_{20}O$	15,29	61,49
$C_nH_{2n-2}O$	Diallylcarbinol, $C_7H_{12}O$	10,60	50,12
	Borneol, $C_{10}H_{18}O$	25,12	?
$C_nH_{2n-6}O$	Aethylphenylcarbinol, $C_9H_{12}O$	18,89	?
$C_nH_{2n-14}O$	Diphenylcarbinol, $C_{13}H_{12}O$	21,99	?

Beispiele. Unter den angeführten ungesättigten Alkoholen sind einige, deren Structur noch nicht als endgiltig festgestellt angesehen werden kann.

Aethylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$, wurde von G. Wagner aus Acrolein und Zinkäthyl bereitet. Da die Oxydation bei den ungesättigten Alkoholen deren Natur nicht scharf erkennen lässt, so fehlt es vorläufig an einer Methode, die Structur dieser Alkohole zu bestimmen. Die Aetherificirungsmethode giebt auch in diesem Falle brauchbare Resultate. Wäre der Alkohol $C_5H_{10}O$ ein primärer, so würden seine Aetherificirungsdata denen des Allylalkohols ähnlich sein (Geschw. 35,72; Grenze 59,41); für einen secundärer Alkohole würden die Aetherificirungswerthe sich kleiner herausstellen, als die der secundären Grenzalkohole $C_5H_{12}O$ (Geschw. von 17 bis 19 pCt., Grenze etwa 59 pCt.); ein tertiärer Alkohol der Formel $C_5H_{10}O$ wird eine noch kleinere Geschwindigkeit, sowie Grenze zeigen. Nun giebt die Aetherificirung des Aethylvinylcarbinols 14,85 pCt. für die Geschwindigkeit und 52,2 für die Grenze: Zahlen, wie sie für einen ungesättigten secundären Alkohol zu erwarten sind.

Menthol. Die Aetherificirungsdaten dieses Alkohols sind denen des Aethylvinylcarbinols sehr nahe. Dieselbe Beweisführung, wie im vorigen Falle, führt zu dem Schluss, dass Menthol ein secundärer Alkohol ist. Dieser Schluss

wird durch die unlängst publicirte Abhandlung von Atkinson[1]) vollkommen bestätigt.

Borneol ist in die Tabellen der primären, sowie der secundären Alkohole aufgenommen, da dessen Aetherificirungsdata den Schluss auf seine Structur nicht zulassen. Der Grund davon ist der, dass wegen Nichthomogenität die Grenze des borneolessigsauren Systems nicht bestimmt werden kann. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit (25,12 pCt.) deutet auf einen primären Alkohol, indessen ist seine Grenze nach 192 Stunden erst 52 pCt., was den secundären Alkoholen entspricht. Nach 312 Stunden erhöht sich die Grenze bis 62 %, es tritt aber Nichthomogenität des Systems ein, so dass man die wahre Grenze nicht kennt.

Merkmale der tertiären Alkohole und Phenole. Aeusserst kleine Anfangsgeschwindigkeiten (nicht höher als 2—3 pCt.) und sehr kleine Grenzen (nicht höher als 10 pCt.) sind für diese Gruppe von Alkoholen charakteristisch. Eigentliche tertiäre Alkohole zeigen eine unregelmässige Aetherificirung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, was die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Isomeriebestimmung der Alkohole nicht hindert. Die Aetherificirung der Phenole zeigt einen normalen Gang. An den tertiären Alkoholen sind folgende Aetherificirungswerthe beobachtet worden:

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n+2}O$	Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$	1,43	6,59
	Aethyldimethylcarbinol, $C_5H_{12}O$	0,81	2,53
	Diäthylmethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	1,04	3,78
	Propyldimethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	2,15	0,83
	Isopropyldimethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	0,86	0,85
$C_nH_{2n}O$	Allyldimethylcarbinol, $C_6H_{12}O$	3,08	7,26
	Allyldiäthylcarbinol, $C_8H_{16}O$	0	4,72
	Allyldipropylcarbinol, $C_{10}H_{20}O$	0	0,46
$C_nH_{2n-2}O$	Diallylmethylcarbinol, $C_8H_{14}O$	0	5,36
	Diallylpropylcarbinol, $C_{10}H_{18}O$	0	3,10
$C_nH_{2n-6}O$	Phenol, C_6H_6O	1,45	8,64
	Parakresol, C_7H_8O	1,40	9,56
	Thymol, $C_{10}H_{14}O$	0,55	9,46
$C_nH_{2n-12}O$	Alphanaphtol, $C_{10}H_8O$	—	6,16

[1]) Journ. Chem. Soc. 1882, February.

Merkmale der Glycole. Die Fragen, welche man zum Zwecke der Isomeriebestimmung der mehratomigen Alkohole aufstellt, sind noch lange nicht so specialisirt, wie diejenigen, die man bei den einatomigen Alkoholen antrifft. Nur für die Glycole sind die Aetherificirungswerthe genügend bestimmt, um den Einfluss der Isomerie dieser Verbindungen auf ihre Aetherificirung annähernd erkennen zu lassen.

		Geschw.	Grenze.
Primär	Aethylenglycol, $C_2H_6O_2$	42,93	53,86
	Trimethylenglycol, $C_3H_8O_2$	49,29	60,07
Prim. Secund.	Propylenglycol, $C_3H_8O_2$	36,43	50,83
Secundär	Pseudobutylenglycol, $C_4H_{10}O_2$	17,79	32,79
Tertiär	Pinakon, $C_6H_{14}O_2$	2,58	5,85
	Resorcin, $C_6H_4O_2$	0	7,08

Die Anwendung dieser wenigen Daten zur Isomeriebestimmung der Glycole findet in derselben Weise statt wie für die einatomigen Alkohole.

Die angeführten Data lassen erkennen, in wie weit die Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen anwendbar ist. Die Oxydationsmethode, welche für die Grenz-, sowie die aromatischen Alkohole bei deren Isomeriebestimmung gute Dienste leistet, versagt bei den ungesättigten Alkoholen, bei welchen die Oxydation einen eigenthümlichen Verlauf zeigt. Ob sich diese Methode zur Isomeriebestimmung der mehratomigen Alkohole, in erster Reihe der Glycole eignet, ist noch nicht festgestellt. In allen angeführten Fällen erleidet die Aetherificirungsmethode keine Beschränkung; sie wird durch Vermehrung der experimentellen Data noch verbessert werden. Indessen hat diese Methode auch ihre schwachen Seiten. Die Bestimmung der primären, secundären oder tertiären Natur der Alkohole wird in der Mehrzahl der Fälle möglich sein. Schwieriger ist, wohl hauptsächlich aus Mangel an diesbezüglichen Versuchen, die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie der Alkoholradicale in den Alkoholen; in diesem Falle muss man sich, soweit dies möglich ist, der

Oxydationsmethode bedienen. Die Aetherificirungsmethode wird ferner nicht anwendbar in dem Falle, dass die Versuchsbedingungen nicht aufrecht erhalten werden können, z.B. wenn die Aether bei der Versuchstemperatur nicht stabil sind oder wenn die Homogenität des Systems gestört wird.

Die Aetherificirungsmethode hat gegenüber der Oxydationsmethode einige Vorzüge aufzuweisen. Eine Quantität von 2 Grm. reinen Alkohols ist vollkommen genügend, um der ersteren Methode unterworfen zu werden, wohingegen die Oxydationsmethode viel mehr Material erfordert. Was die Zeit anlangt, in welcher der Versuch ausgeführt werden kann, so fordert die Bestimmung der Aetherificirungsgrenze kaum weniger Aufwand an Zeit, als die Oxydationsmethode, wobei man aber nicht vergessen darf, dass bei der Aetherificirungsmethode der Versuch fast keine Aufsicht erfordert, so dass die Zeit dabei kaum in Betracht kommt. In manchen Fällen wird die Isomerie schon nach Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit aufgeklärt, so dass der ganze Versuch nur einige Stunden dauert.

Zum Schluss drängt sich die Frage auf, ob die Isomeriebestimmung nach der Aetherificirungsmethode exacte Resultate liefern wird. Aus dem mitgetheilten Beobachtungsmaterial ergiebt sich, dass in allen Fällen die Isomerie des Alkohols auf den Verlauf der Aetherificirung nicht nur einen bemerkbaren, sondern auch einen regelmässigen Einfluss ausübt. Wenn nun die Aetherificirung isomerer Alkohole einen verschiedenen, aber regelmässigen Verlauf zeigt, so muss umgekehrt die Isomeriebestimmung, gestützt auf diese Regelmässigkeiten, auch genügend exact sein.

II. Bestimmung der Isomerie von Säuren.

Will man die Isomerie der Säuren nach der Aetherificirungsmethode bestimmen, so bringt man dieselben mit einer molecularen Menge des Isobutylalkohols bei 155° in Wechselwirkung und vergleicht die beobachtete Geschwindigkeit und Grenze der Aetherificirung mit derjenigen, welche in den weiter unten angeführten Tabellen gegeben sind.

Die Anwendung der Methode erfordert:

1) Den Isobutylalkohol. Dieser Alkohol ist jetzt als Handelsprodukt von vorzüglicher Reinheit. Seine Entwässerung, sowie seine Prüfung habe ich in Liebig's Annalen 195, 351 beschrieben.

2) Die Säuren, deren Isomerie man bestimmt, müssen auch rein, sowie trocken sein. Dem Aetherificirungsversuch muss eine quantitative Bestimmung der Säure durch Titriren mit Barytwasser in weingeistiger Lösung, bei Gegenwart von Rosolsäure, vorangehen. Dieser Versuch genügt, um die Reinheit der Säure zu beweisen. Können die Säuren nicht nach dieser Methode quantitativ bestimmt werden, so ist auch die Isomeriebestimmung unmöglich, denn selten wird man im Stande sein, auf andere Weise die nach der Aetherificirung bleibende freie Säure zu bestimmen.

Die Bereitung des Gemisches von Isobutylalkohol und der Säure in molecularen Quantitäten, sowie die Herstellung und das Erwärmen der Röhren im Glycerinbad bei 155° geschieht auf die bei der Isomeriebestimmung der Alkohole angegebenen Weise. Auch in diesem Falle nimmt man wenigstens vier Röhrchen und bestimmt die Anfangsgeschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung.

Von diesen Bestimmungen sind die der Anfangsgeschwindigkeit die wichtigsten, weil die Isomerie der Säuren, deren primäre, secundäre oder tertiäre Natur nur in der Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung sich äussert. Deshalb müssen diese Bestimmungen möglichst genau ausgeführt werden. Feste Säuren müssen vorerst durch leichtes Erwärmen im Isobutylalkohol gelöst, und so die Mischung homogen gemacht werden. Nur aus wenigen, mit einander übereinstimmenden Versuchen wird man die Anfangsgeschwindigkeit zur Isomeriebestimmung der Säuren verwenden.

Obgleich die Grenze nicht unmittelbar zur Bestimmung der Isomerie der Säuren verwendet wird, so ist doch deren Kenntniss nothwendig, um den regelmässigen Gang des Versuchs zu beurtheilen. Eine kleinere Grenze, als die erwartete, wird auf Unreinheit der Säure oder auf einen Fehler des Versuchs hindeuten. In solchen Fällen kann man sich

auch auf die Bestimmung der Geschwindigkeit nicht verlassen. Was die Dauer der Grenzbestimmung betrifft, so ist sie sehr verschieden; mit den tertiären Säuren muss man den Versuch möglichst verlängern, etwa auf 480 Stunden. Die Nothwendigkeit, den Versuch so lange fortzusetzen, wird sich schon aus der Anfangsgeschwindigkeit (die bei den tertiären Säuren äusserst klein ist) ergeben. Für die primären und secundären Säuren genügt zum Erreichen der Grenze Erwärmung während 216 Stunden.

Kennt man die Geschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung, so lässt ein Vergleich mit den in den folgenden Tabellen zusammengestellten Aetherificirungsdaten der schon untersuchten Säuren sofort die Isomerie der untersuchten Säuren erkennen.

Tabellen zur Isomeriebestimmung der Säuren.

Merkmale der primären einbasischen Säuren. Die höchsten Anfangsgeschwindigkeiten unter allen Säuren, sowie hohe Grenzen sind den primären Säuren charakteristisch. Untersucht wurden folgende primäre Säuren:

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure, CH_2O_2	61,69	64,23
	Essigsäure, $C_2H_4O_2$	44,36	67,38
	Propionsäure, $C_3H_6O_2$	41,16	68,70
	Norm. Buttersäure, $C_4H_8O_2$	33,25	69,52
	Norm. Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$	33,08	69,81
	Norm. Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$	30,86	70,87
$C_nH_{2n-2}O_2$	Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$	43,00	70,83
$C_nH_{2n-8}O_2$	Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	48,82	73,87
	Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$	40,26	72,02

Merkmale der secundären Säuren. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung dieser Säuren ist kleiner, als der vorhergehenden, aber grösser als die der nachfolgenden. Die untersuchten Säuren sind die folgenden:

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$	29,03	69,51
	Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	21,50	73,73
$C_nH_{2n-2}O_2$	Crotonsäure, $C_4H_6O_2$	12,12	72,12
$C_nH_{2n-8}O_2$	Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$	11,55	74,61

Merkmale der tertiären Säuren. Die kleinsten, überhaupt sehr kleine, Anfangsgeschwindigkeiten sind diesen Säuren eigenthümlich.

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Trimethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	8,28	72,65
	Aethyldimethylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$	3,45	74,15
$C_nH_{2n-2}O_2$	Aethylcrotonsäure, $C_5H_{10}O_2$	2,97	69,29
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	7,96	74,72
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure, $C_7H_8O_2$	8,62	72,56
	Paratoluylsäure, $C_8H_8O_2$	6,64	76,52
	Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$	6,24	75,91

Beispiele. Um die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie der Säuren etwas näher kennen zu lernen, seien folgende Beispiele gegeben:

D. Pavloff hat durch Oxydation des Diamylens zwei Säuren bekommen, deren Structur unbekannt war. Die Zusammensetzung der einen Säure ist: $C_7H_{14}O_2$, die der anderen: $C_{10}H_{20}O_2$. Aetherificirt gaben die Säuren folgende Geschwindigkeiten:

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$	0,42
Decenylsäure, $C_{10}H_{20}O_2$	0,49

Die Grenzen der Aetherificirung waren, auch nach 20tägigem Erwärmen, nicht erreicht. Vergleichen wir diese Daten mit denen der Tabellen, so kann kein Zweifel sein, dass die beiden untersuchten Säuren tertiäre Säuren sind.

Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Die erste dieser Säuren steht unter den primären, die zweite unter den tertiären Säuren. Die Gründe dafür sind ihre Anfangsgeschwindigkeiten: die der Sorbinsäure ist = 7,96 und die der Hydrosorbinsäure = 43,00 pCt. Ist somit die tertiäre und primäre Natur dieser Säuren festgestellt, so ergeben sich interessante Schlüsse über deren Structur. Wie bekannt, sind beide Säuren durch Uebergänge mit einander verbunden: die Sorbinsäure addirt Wasserstoff, durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in die Hydrosorbinsäure über, welche 2 At. Brom aufnimmt unter Bildung von Dibromcapronsäure; unter Eliminirung von Bromwasserstoff geht letztere aber in Sorbinsäure über. Diese Uebergänge werden

meines Erachtens am besten erklärt, wenn man in der Sorbinsäure zwei zweiatomige Kohlenstoffatome annimmt und ihre Zusammensetzung durch die Formel: $(C_3H_7)C.C(CO_2H)$ ausdrückt. Durch diese Ansicht wird erklärt, warum tertiäre Sorbinsäure in die primäre Hydrosorbinsäure: $(C_3H_7)C.CH_2(CO_2H)$ übergeht. Beide Wasserstoffatome lagern sich an dasselbe Kohlenstoffatom. Der Uebergang der Hydrosorbinsäure durch Bibromcapronsäure:

$$(C_3H_7)CBr_2.CH_2(CO_2H)$$

zurück in die Sorbinsäure lässt sich leicht mittelst obiger Formel erklären.[1])

Merkmale der mehrbasischen Säuren. Folgende zweibasische Säuren wurden betreffs ihrer Aetherificirung untersucht:

		Geschw.	Grenze.
Primär	Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	42,94	70,18
	Norm. Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$	50,21	73,91
Prim. Secund.	Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$	43,85	73,52
Tertiär	Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$	0	?

Beispiele. Obgleich die Zahl der untersuchten zweibasischen Säuren, deren Structur bekannt ist, nicht gross ist, habe ich doch wegen der vollständigen Analogie mit den einbasischen Säuren in den Berichten der Berl. chem. Ges. 14, 2630 den Versuch gemacht, die Aetherificirungsmethode zur Beurtheilung der Structur der Fumar- und Maleïnsäure, der Citraconsäure und deren Isomeren, der Camphersäure und der Hydrophtalsäure zu verwenden.

Zur Zeit sind die Methoden, die Isomerie der Säuren zu bestimmen, noch wenig ausgearbeitet. Die qualitative Methode ähnlicher Verwandlungen wird in diesem Falle gar nicht angewandt, und es werden die Fragen nach der Isomerie der Säuren durch Anwendung der zwar präcisen, jedoch schwierigen Methode der Synthese beantwortet. Bei solcher Sachlage verdient jede neue Methode der Isomeriebestimmung der Säuren Beachtung.

---

[1]) Vgl. meine Abhandlung über die Structur der Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 163.

Die Aetherificirungsmethode ist höchst einfach, erfordert eine kleine Quantität Säure (3—4 Grm.) und ist rasch ausgeführt, da es hauptsächlich auf die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit ankommt. Benutzt man zur Isomeriebestimmung nur die Geschwindigkeiten, nicht auch die Grenzen, so kann in den Fällen, wo feinere Isomerien der Säuren mit nahe liegenden Geschwindigkeiten untersucht werden, die Bestimmung mangelhaft sein. Die Aetherificirungsmethode wird immer verwendbar sein, wenn die Säuren und ihre Isobutyläther die Versuchstemperatur ohne Zersetzung vertragen, und wenn die Säure sich alkalimetrisch bestimmen lässt.

Hiermit beschliesse ich die Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und der Säuren. Ich erlaube mir, zum Schlusse dieser Abhandlung noch auf einige Anwendungen derselben Reaction, nämlich der Bildung zusammengesetzter Aether, aufmerksam zu machen.

Die Möglichkeit, die Zahl der Wasserstoffatome zu bestimmen, welche in den Alkoholen mit dem hydroxylirten Kohlenstoffatom, in den Säuren mit dem carboxylirten Kohlenstoffatom verbunden sind, erlaubt, die Wasserstoffadditionen bei den Alkoholen oder Säuren zu verfolgen. Zur Zeit sind solche Reactionen mit den Alkoholen wenig, mit den Säuren mehr ausgeführt. Von besonderem Interesse ist es, die Wasserstoffaddition an die tertiären Säuren zu erforschen. An den aromatischen Säuren könnte man durch die Aetherificirungsmethode die vor einigen Jahren oft besprochene, aber nicht experimentell geprüfte Frage lösen nach der Art der Addition des Wasserstoffs an die aromatischen Verbindungen. Die Aetherificirung der Hydrophtalsäure zeigt, dass der Wasserstoff an das carboxylirte Kohlenstoffatom sich angelagert hat. Leider habe ich diese Wasserstoffaddition nicht weiter, als bis zur Hexahydrophtalsäure verfolgt, jedoch ist der Weg zur Lösung der Frage damit angedeutet.

Ein noch grösseres Interesse würden diejenigen Fälle der Addition von Wasserstoff an die tertiären Säuren

bieten, in denen, wie es bei dem Uebergange der Sorbinsäure in Hydrosorbinsäure der Fall ist, eine tertiäre Säure sich in eine primäre umwandelt. In diesem Falle vereinigen sich die beiden Wasserstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom, was nur durch die Annahme eines bivalenten Kohlenstoffatoms zu erklären ist. Die Wasserstoffaddition in paarer Atomenzahl an dasselbe Kohlenstoffatom war auch früher in einigen Fällen angenommen, jedoch mehr aus theoretischen Gründen. Die Aetherificirungsmethode ist bislang, wie mir dünkt, die einzige directe Methode, experimentell solche Fragen zu lösen. Fittig ist, wie bekannt, auf dem Wege des Studiums der chemischen Umwandlungen der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen auch zu dem Schlusse gelangt, dass es Fälle giebt, wo man ungesättigte Verbindungen mit einem bivalenten Kohlenstoffatom annehmen muss. Es ist somit die Frage nach der Constitution der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen durch zwei verschiedene Methoden zu Gunsten des Vorhandenseins ungesättigter Kohlenstoffatome gelöst. Es wäre verfrüht, schon jetzt, wo noch so wenig Data vorliegen, zu entscheiden, in welchen ungesättigten Reihen, ob etwa in allen, bivalente Kohlenstoffatome anzunehmen sind.

Ausser den angedeuteten, theoretisch wichtigen Fragen kann die Aetherificirungsmethode auch in der Laboratoriumspraxis manchmal mit Vortheil angewendet werden: z. B. beim Studium solcher Reactionen der Bildung von Alkoholen und Säuren, wo einige Isomere entstehen können, welche schwierig zu trennen sind. Die Anwendung der Aetherificirungsmethode wird die Bildung der Isomeren sogleich anzeigen. Als Beispiele solcher Untersuchungen könnte ich die im hiesigen Laboratorium gemachten, von den Herren Bogomolez[1]) und Kashirsky[2]), Winogradoff[3]) u. a. m. anführen, wo es sich darum handelte, die Natur der sich

[1]) Bogomolez, J., über die Einwirkung des Zinkmethyls auf verschiedene Chlorsubstitute des Acetylchlorürs (Ann. Chem. Pharm. **209**, 70).

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 986.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **191**, 125.

bildenden Alkohole festzustellen. Unterwirft man die erhaltenen Alkohole der Aetherificirung, so wird man nach den erhaltenen Aetherificirungsdaten unschwer entscheiden, ob einheitliche Verbindungen oder Gemische von Isomeren vorliegen.

Ueberhaupt ist die Aetherificirungsmethode zur Entscheidung der Fragen nach der Reinheit der Alkohole wohl durch keine andere zu ersetzen. So hat unlängst G. Wagner durch Einwirkung von Allyljodür auf Zink und Essigsäurealdehyd eine Verbindung dargestellt, die er nach Analogie für Methylallylcarbinol hielt. Die Flüssigkeit zeigte einen vollkommen festen Siedepunkt von 110,5° bis 111° und besass somit die Eigenschaften einer reinen Substanz. Die Aetherificirungsmethode zeigte aber sogleich, dass ein Gemenge vorlag. Es wurden nämlich folgende Aetherificirungsdata erhalten: 8,54 für die Anfangsgeschwindigkeit und 28,82 für die Grenze. Aus den Tabellen, die im Anfang dieser Abhandlung gegeben sind, ersieht man, dass die angeführten Aetherificirungsdata unmöglich einem Alkohol gehören können. Methylallylcarbinol würde Daten geben, welche denen des Aethylvinylcarbinols nahe liegen; das letztere hat aber den Werth 14,85 als Anfangsgeschwindigkeit und 52,25 als Grenze. Ungeachtet des vollkommen festen Siedepunktes war durch die Einwirkung von Aldehyd und Allyljodür, bei Gegenwart von Zink, ein Gemenge entstanden, in welchem blos etwa die Hälfte eine alkoholartige Substanz ist.

Ich beschränke mich auf die Andeutung dieser Anwendungen der Aetherificirungsmethode und glaube sicher, dass die nähere Bekanntschaft mit derselben öfters zu analogen Verwendungen führen wird.

St. Petersburg, im März 1882.

Ueber salpetersaures Zinn;

von

Rudolph Weber.

Bei dem Mischen und Verdichten des angefeuchteten Pulversatzes, für welchen Zweck sogen. Läuferwerke mit sehr wuchtigen Walzen dienen, treten bekanntlich oft Entzündungen ein.

Kurz nach einander erfolgte Entflammungen des Satzes auf den in der Königl. Pulverfabrik zu Spandau befindlichen Läuferwerken veranlassten eine eingehende Revision derselben, und diese führte zu der Wahrnehmung, dass das mit dem feuchten Pulversatze in Berührung kommende Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten bronzenen Abstreicher sehr stark angegriffen, zum Theil sogar verschwunden war, und dass die in den partiell entleerten Fugen vorhandene Masse beim Herausschaben mit einem Meissel funkensprühend sich entzündete.

Dieses merkwürdige Phänomen erweist die Möglichkeit der Entstehung eines Körpers aus den Pulvermaterialien und den Lothmetallen, welcher für den fabrikatorischen Betrieb verhängnissvoll werden kann. Dem Verfasser wurde der Auftrag ertheilt, sich dem Studium dieses Gegenstandes zu unterziehen, und verdankt derselbe dieser Anregung den Anlass zur Ausführung der nachstehend dargelegten Untersuchung.

Das geschilderte Verhalten dieses in den Löthfugen aufgefundenen Körpers legt in Erwägung der vorhandenen Stoffe den Gedanken nahe, dass derselbe aus einer bisher unbekannten Nitroverbindung bestehe, welche unter Mitwirkung der Feuchtigkeit aus den Gemengtheilen des Pulversatzes und den Lothmetallen sich bilde. In Anbetracht des Umstandes nun, dass die Bleisalze im Allgemeinen eine grössere Stabilität als die Verbindungen des Zinns besitzen, gewinnt die Vermuthung grössere Wahrscheinlichkeit, dass es sich hier um Zinnverbindungen handelt. So wurde der

Verfasser darauf geführt, zuerst der Frage über die Entstehung von leicht zersetzbaren Nitroverbindungen dieses Metalles näher zu treten und deren Isolirung anzustreben; und da die bisherigen Erfahrungen hierfür keinen Anhalt boten, so erschien es nöthig, eingehende Fundamentalversuche anzustellen.

Zuerst wurde die Einwirkung des feuchten Salpeters auf reines Zinn geprüft, dabei aber die Bildung eines explosiven Körpers nicht wahrgenommen. Mithin musste vermuthet werden, dass die fragliche Substanz unter Mitwirkung der ferneren Materialien zur Bildung gelange, dass möglicherweise durch einen complicirten Uebertragungsvorgang die von dem Kalisalpeter abgetrennte Salpetersäure im Status nascens zur Wirkung auf das Zinn kommend, explosive Körper bilden könne. Hiernach erschien es angezeigt, auch das Verhalten der wässrigen Salpetersäure in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen und näher, als es bisher geschehen, zu studiren.

Nach der von Proust schon vor vielen Jahren gemachten Beobachtung löst sich Zinn in Salpetersäure, ohne dass dabei eine Gasentwicklung eintritt, sobald diese Säure sehr verdünnt und kalt ist. Die so entstandene klare gelbe Lösung enthält salpetersaures Zinnoxydul neben salpetersaurem Ammoniak. Dieselbe trübt sich alsbald unter Abscheidung von Metazinnoxyd und zersetzt sich, wie es auch bei in anderer Weise entstandenen Lösungen der Fall ist, sogleich bei gelindem Erwärmen.

Genauer, als diese Angaben es bekunden, ist der Vorgang nicht untersucht, insbesondere ist nicht ermittelt worden, wie gross die Mengen des Zinnoxyduls sind, welche bei der Reaction von Säuren verschiedener Concentration, sowie bei Variation der Temperatur entstehen.

Um hierüber einen Anhalt zu gewinnen, wurden gewogene Mengen fein zertheilten Zinns (Schabsel von bestem englischen Zinn, sowie von Stanniol, bekanntlich etwas Blei enthaltend) in Salpetersäure von verschiedener Concentration und Temperatur partieweise mit der Vorsicht eingetragen, dass bei der langsam stattfindenden Lösung eine Gas-

entwicklung nicht eintrat. Die Säuren befanden sich in Platinschälchen, welche entweder nur mit Wasser oder mit Eis, resp. mit Frostmischung erkaltet wurden. Die Menge des entstandenen Zinnoxyduls wurde durch Titriren mit Jodlösung in bekannter Weise ermittelt.

Es ergab sich dabei Folgendes:

Bei Anwendung einer Säure von 1,20 spec. Gew. und bei der Temperatur von 15° betrug die Menge des gebildeten Oxyduls von 0,790 Grm. Metall 0,444 Grm., also 56,2 %.

Desgl. bei der Abkühlung mit Eis von 0,667 Grm. Metall 0,365 Grm., also 54,7 %.

Desgl. bei Erkaltung auf — 15° von 0,680 Grm. Metall 0,337 Grm., also 49,6 %.

Bei Anwendung eines Gemisches aus dieser Säure mit dem gleichen Gewichtstheile Wasser und bei der Temperatur von 15° betrug die Menge des Oxyduls von 0,647 Grm. Metall 0,353 Grm., also 54,6 %.

Desgl. bei der Abkühlung mit Eis von 0,614 Grm. Metall 0,358 Grm., also 58,2 %.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Thl. dieser Säure mit 2 Thln. Wasser und der Temperatur von 15° betrug sie von 0,443 Grm. Metall 0,223 Grm., also 50,4 %.

Die Auflösung ging in letzterem Falle nur sehr langsam vor sich.

Diese Versuche führen zu dem Ergebniss, dass bei der Einwirkung selbst conc. Salpetersäure circa die Hälfte des Zinns zu Oxydulsalz aufgelöst werden kann, auch wenn die Abkühlung nur eine sehr mässige ist, und dass sowohl eine namhaft stärkere Abkühlung, als auch eine erhebliche Verdünnung der Säure die Oxydulbildung nicht in dem vermutheten Maasse begünstigen.

Die bisher angestellten Versuche, das salpetersaure Zinnoxydul im isolirten Zustande zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit der Lösungen, denn bekanntlich tritt bei einem gewissen Concentrationsgrade derselben, selbst beim Abdampfen im Vacuum, eine Entmischung unter Entwicklung grosser Mengen nitröser Dämpfe plötzlich ein.

Es ist dem Verfasser geglückt, dieses Salz durch starke Erkaltung einer wässrigen Lösung krystallisirt zu erhalten. Dabei ist folgendermaassen operirt worden: In reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (ca. 29 % Anhydrid

enthaltend) wurde frisch bereitetes, braunes, feuchtes Zinnoxydul eingetragen, welches frei von beigemischtem Oxyd und zwar in der Weise bereitet war, dass eine Lösung von Zinnchlorür, nachdem dieselbe mit einer reichlichen Menge von Zinn gekocht worden, in eine Lösung von kohlensaurem Natron filtrirt, darauf erhitzt und der alsbald sich bräunende Niederschlag mit ausgekochtem Wasser sorgfältig ausgesüsst worden ist. Zur Bereitung der Auflösung wurde eine geräumige, mit Eiswasser gekühlte Platinschale verwendet. Das Oxydul löst sich in der Säure leicht auf, und die Flüssigkeit bleibt klar, bis das Stadium der Sättigung erreicht ist; eine eintretende Trübung kündigt dasselbe an.

Aus vorher angestellten Versuchen, deren ziffermässiger Beleg bei dieser Mittheilung wohl entbehrlich sein dürfte, ergab sich nun, dass dieses Stadium dann eintritt, wenn die Mengen der Säure und des Oxyds (auf den Zustand von Anhydrid berechnet) dem Zahlenverhältnisse N_2O_5 zu SnO entsprechen.

Als die so bereitete, in einem bedeckten Becherglase befindliche klare Lösung mit einer Kältemischung auf ca. -20^0 abgekühlt wurde, schieden sich, und zwar zuerst an der Glaswand, später auch im Innern der Flüssigkeit, reichliche Mengen von Krystallen ab, während ein namhaftes Quantum von Mutterlauge verblieb.

Diese Krystalle sind wasserklare, dünne, dem chlorsauren Kali ähnlich gestaltete Blättchen. Sie lassen sich von der Mutterlauge nicht wohl vollständig trennen, da sie beim Herausnehmen aus der kalten Flüssigkeit sehr schnell schmelzen. Das durch Zerfliessen gebildete Liquidum zeigt vollständig die Eigenschaften der primären Lösung des Metallsalzes.

Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen ermittelt: Um den Gehalt an Zinn festzustellen, wurde eine gewogene Menge der Krystalle in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht und sehr vorsichtig starke Salpetersäure, tropfenweise am Rande des Tiegels herabgleitend, zugefügt. Dieselbe bewirkte zwar eine sehr heftige, aber doch auf die

kleine Berührungsstelle beschränkte Reaction; Zersetzungen, an denen die ganze Masse zugleich theilnehmen müsste, könnten nicht gut ohne Verlust ausgeführt werden. Aus der Menge des durch Abtrocknen auf dem Wasserbade und durch darauf folgendes Glühen erzeugten Zinnoxyds wurde der Gehalt an Zinnoxydul berechnet. Es ergaben sich folgende Resultate:

Angewendete Substanz.	Zinnoxyd.	Zinnoxydul in Proc.
3,329	0,805	21,52
3,410	0,828	21,63
2,863	0,694	21,59

Der Gehalt an Salpetersäure, welcher bei der überaus grossen Zersetzlichkeit der Verbindung direct nicht ermittelt werden konnte, lässt sich aus dem Verhalten der Krystalle und der verbleibenden Mutterlaugen gegen feuchtes Zinnoxydul schliessen. Wie nämlich oben dargelegt worden, nimmt eine Lösung von Zinnoxydul in Salpetersäure feuchtes, braunes Oxydul nur in solcher Menge ohne Trübung auf, bis das Verhältniss $1\,N_2O_5$ zu $1\,SnO$ erreicht ist. Diesem Verhältnisse entsprach nun die Lösung vor der Krystallisation, und es zeigten ein gleiches Verhalten sowohl die zerschmolzenen Krystalle, als auch die verbliebene Mutterlauge. Dieses rechtfertigt die Annahme, dass das Verhältniss jener Theile auch bei den Krystallen obwaltet, deren Zusammensetzung unter dieser Voraussetzung der Formel:

$$Sn\,N_2\,O_6 + 20\,H_2O$$

entspricht. Dieselbe erfordert:

SnO	22,00
N_2O_5	18,00
H_2O	60,00
	100,00

Neben diesem zerfliesslichen, sehr leicht zersetzbaren Salze besteht nun aber ein basisches Salz, welches von diesem wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass es schwer auflöslich, leicht krystallisirbar und im trocknen Zustande haltbar ist. Dasselbe bildet sich unter verschiedenen Um-

ständen, welche auch bei der Fabrikation des Schiesspulvers zusammentreffen können, sobald sich an den zur Verwendung kommenden Apparaten Zinnloth befindet.

Zu der Auffindung dieses Salzes gab die Beobachtung Anlass, dass bei der Darstellung einer Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul ein Ueberschuss des braunen Oxyduls in Folge längerer Berührung mit der Lösung nach und nach in eine grauweisse, krystallinische, cohärente Masse übergegangen war, welche von der anhaftenden Feuchtigkeit leicht durch Austrocknen an der Luft befreit werden konnte. Das lufttrockne Salz liess sich, ohne dadurch eine Veränderung zu erleiden, bis fast zur Siedehitze des Wassers erwärmen; bei höherer Temperatur zersetzte es sich aber mit heftigem Knall.

Dieser langsam sich vollziehende Bildungsprocess des Salzes kann durch gelindes Erwärmen des Gemisches (auf 30°—35°) beschleunigt werden.

Das weisse Hydrooxydul wirkt in gleicher Weise auf die Lösung des Salpetersäuresalzes ein.

Das auf diese Art entstandene Salz schliesst leicht Reste von Oxydul ein. Im reinen Zustande lässt es sich erhalten, wenn zu einer frischen, sorgfältig bereiteten Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul (erzeugt durch Lösen von frisch gefälltem, durchfeuchtetem, braunen Zinnoxydul in abgekühlter Salpetersäure von weniger als 1,20 spec. Gew.) eine Auflösung von kohlensaurem Natron unter Umrühren nach und nach, und zwar in einer zur totalen Ausfällung nicht ausreichenden Menge, gefügt wird. Der sehr feine krystallinische Niederschlag ist das basische Salz. Es ist zu empfehlen, denselben durch öfteres Umrühren mit der noch Zinnoxydulsalz enthaltenden Lösung in innige Berührung zu bringen, um kleinere Partien ev. beigemischten Hydrooxyduls zu beseitigen.

Der krystallinische Niederschlag ist in der Flüssigkeit, aus der er sich ausgeschieden hat, etwas auflöslich. Wird dieselbe bei einem mässigen Gehalte an Niederschlag, einem grösseren Bestande gelösten Oxydulsalzes gelinde, etwa auf

30°—35° erwärmt, so scheiden beim langsamen Erkalten etwas grössere Krystalle des basischen Salzes sich aus.

Das so dargestellte Salz ist schneeweiss. Im Vacuum lässt es sich (auf einer Unterlage von Fliesspapier) leicht völlig austrocknen und ist dann ein feinkörniges Aggregat von Krystallen, welche bei mässiger Vergrösserung als rechtwinklige Prismen mit Endflächen erscheinen. Durch Wasser wird es partiell zersetzt; der Luft während längerer Zeit ausgesetzt, oxydirt und verändert es sich nach und nach. Dasselbe erträgt eine Erwärmung bis gegen 100°; bei stärkerer, namentlich rasch gesteigerter Erhitzung erfolgt dann aber die Entmischung und zwar unter Feuererscheinung und heftigem Knall. Nitrose Dämpfe und fein zertheiltes, in der Luft sich verbreitendes Zinnoxyd treten als Zersetzungsprodukte auf. Auch durch Stoss und Reibung detonirt es heftig, und Vorsicht muss deshalb bei seiner Handhabung dringend empfohlen werden.

Das Salz krystallisirt wasserfrei; nicht der geringste Gewichtsverlust war erkennbar, als das im Vacuum ausgetrocknete Präparat während längerer Zeit auf 80° erwärmt wurde, und keine Ausscheidung von Wasser konnte bei vorsichtig eingeleiteter Zersetzung wahrgenommen werden.

Behufs der Analyse wurde eine im Vacuum völlig ausgetrocknete Partie des Salzes in einen geräumigen Porzellantiegel geschüttet, mit Wasser durchfeuchtet und durch tropfenweise vorsichtig zugefügte starke Salpetersäure zersetzt. Im Uebrigen wurde wie bei der Analyse des neutralen Salzes verfahren.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Zinnoxyd.	Zinnoxydul in Proc.
0,935	0,757	72,12
0,825	0,668	72,13
0,954	0,850	72,77
1,123	0,915	72,51

Durch Titrirung mit Jodlösung wurde die Menge des Zinnoxyduls direct ermittelt und als Durchschnittswerth mehrerer Analysen rund 68 % erhalten.

Wegen der sehr leichten Zersetzbarkeit des Salzes, der so leicht erfolgenden Umsetzung des Oxyduls in Oxyd auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, konnte keine der bekannten Methoden zur directen Ermittelung des Gehaltes an dieser Säure mit Erfolg angewendet werden. Zur Constatirung der aus den anderen Daten hervorgehenden Zusammensetzung wäre dieselbe erwünscht gewesen.

Die Analysen führen zu der Formel:

$$2\,SnO,\,N_2O_5 = Sn_2N_2O_7,$$

welche erfordert:

SnO	70,96
N_2O_5	29,04
	100,00

So bildet denn also das Zinnoxydul mit der Salpetersäure zwei Salze, welche hinsichtlich ihrer Stabilität ganz wesentlich von einander verschieden sind. Das gut krystallisirte, wasserfreie, basische Salz hat eine Ausnahmestellung in der Reihe der Metallsalze der Salpetersäure, insofern die Neutralsalze im Allgemeinen die stabilen, gut krystallisirenden sind, während die basischen, der Regel nach wasserhaltigen Salze leichter zersetzbar, schwieriger krystallisirbar zu sein pflegen.

Das basisch salpetersaure Zinnoxydul kann sich nun noch in anderer Weise bilden. So entsteht es, wenn Salpetersäure von mässiger Concentration (1,20 spec. Gew.) auf überschüssiges metallisches Zinn oder auf zinnreiche Bleilegirungen einwirkt. Verbreitet man vermittelst des bekannten Flüssigkeitszerstäubers Nebel solcher Säure über grössere Flächen von ausgewalztem Zinn oder zinnreichen Bleilegirungen, so entsteht eine an der Luft alsbald austrocknende graue, oxydische Schicht, welche sich wie das unreine basische Salz verhält, unter Funkensprühen abbrennt, durch Schlag detonirt. Beim Vorwalten der Säure entsteht dagegen das neutrale, durch Verdunsten der Lösung nicht fest werdende Salz.

Das basische Salz erzeugt sich auch durch Einwirkung des Zinns auf Metallnitrate, deren Radical durch das Zinn fällbar ist. Dahin gehören z. B. die Nitrate von Kupfer und

Silber. So lässt sich die Bildung dieser Zinnverbindung leicht beobachten, wenn man eine, und zwar nicht zu concentrirte Lösung von Kupfernitrat auf ein Stanniolblatt streicht, welches über eine Glasplatte gebreitet ist. Das Zinn verliert dann alsbald seinen Glanz und bedeckt sich mit einer grauen, metallisches Kupfer enthaltenden Schicht, in welche das Zinnblatt auch ganz übergehen kann. Diese an der Luft leicht austrocknende Masse brennt funkensprühend ab, explodirt beim plötzlichen Erhitzen, sowie durch Schlag und verhält sich wie ein an jenem basischen Salze reiches Gemenge.

Auch aus zinnreichen Bleilegirungen entstehen derartige Gemische.

Wenn das Nitrat vorwaltet, so kann sich, wie bei der freien Salpetersäure, auch das Neutralsalz des Zinns bilden, und daraus erklärt sich die schon vor vielen Jahren von Higgins[1]) beobachtete Erscheinung, dass Kupfernitrat auf Stanniol, womit es umhüllt worden, sehr heftig einwirkt, so dass dabei ein Funkensprühen eintreten kann.

Die aus dem Zinnlothe und dem feuchten Pulversatze sich bildende gefahrvolle Substanz hat den Charakter eines Gemisches, welches jenes basische Zinnnitrat, die stabilere Nitroverbindung, als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Von dieser Annahme und zugleich von der Vermuthung ausgehend, dass bei dem Bildungsprocesse auch das mit dem Zinnlothe in Berührung stehende Broncemetall der Abstreicher, insbesondere das Kupfer, eine wesentliche Rolle spielen, dass unter den obwaltenden Bedingungen Kupfernitrat sich bilden könnte, wurde folgender Versuch angestellt: Ein Streifen Stanniol wurde mit einem angefeuchteten und feucht erhaltenen Gemenge von Salpeter und Schwefel umgeben und über dasselbe ein dünnes Kupferblech so gelegt, dass eine nur dünne Schicht jenes Gemisches zwischen den beiden Metallblättern sich befand. Das Kupferblech wurde mit jenem Gemenge überstreut und die Schale, worin sich das Ganze befand, mit einer Glasplatte bedeckt.

[1]) Gmelin's Handb. d. Chem. 3, 418.

Da trat, wie es zu erwarten war, nach kurzer Zeit eine Schwärzung des Kupferbleches ein; es verlor das Zinnblatt seinen Metallglanz, überzog sich mit einer grauen Schicht und ging zum Theil ganz in eine erdige, zerreibliche Masse über. Letztere war leicht entzündbar, brannte funkensprühend ab und verhielt sich ganz wie das auch in anderer Weise erzeugte, an basischem Zinnnitrat reiche Gemenge.

Die Entstehung des Zinnnitrats erklärt sich aus folgenden Vorgängen: Zuerst ist durch die Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer, was der Augenschein bekundet, Schwefelkupfer entstanden, durch dessen erfahrungsmässig leicht erfolgende Oxydation schwefelsaures Kupfer sich gebildet und dieses unter Vermittelung der Feuchtigkeit mit dem Salpeter sich zu Nitrat umgesetzt hat. Die langsam entstehenden, immerhin geringen Mengen des salpetersauren Kupfers sind mit dem Zinn in Berührung gekommen und haben Anlass zur Bildung des basischen, in trocknem Zustande haltbaren Zinnnitrats gegeben. — So ist auf diesem Umwege das Zinn durch Reaction der ursprünglich im Salpeter gebundenen, dann in Kupfer übertragenen Säure in das durch Druck und Schlag entzündbare Nitrat verwandelt worden.

Diesen Vorgängen zufolge können Gefahrzustände bei der Pulverfabrikation dadurch entstehen, dass feuchter Pulversatz mit Zinnloth in Berührung kommt, welches an kupfernen oder bronzenen Apparat- oder Maschinentheilen haftet. Dringend ist es anzurathen, solches Loth an diesen Stellen zu vermeiden, statt dessen solche Theile durch Vernietung oder Verschraubung zu verbinden.

Dieselben Vorgänge regen die Frage an, ob nicht auch die zinnhaltigen Bronzen wegen ihres Gehaltes an Zinn (5 bis 10 %), ähnlich wie die Zinnlothe, zur Bildung dieser gefahrbringenden Nitrate Anlass geben können. Hierzu sei bemerkt, dass in der Praxis der Pulverfabrikation bisher keine Erscheinungen beobachtet, resp. bekannt geworden sind, aus denen ein Bedenken dagegen hergeleitet werden könnte. Es dürfte dies darauf beruhen, dass wegen des geringeren Zinngehaltes der Bronzen gegenüber den Lothen weniger Nitrat entsteht, und dass vor allen Dingen dieses sich nicht

an einzelnen Stellen, wie in jenen Löthfugen, anhäuft. Immerhin erscheint es wünschenswerth, dass die Fachmänner der Pulverindustrie diesen Gegenstand im Auge behalten.

Berlin, Technisches Laboratorium der technischen Hochschule, im Juni 1882.

Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten?

Vom hygieinischen Standpunkte beleuchtet

von

J. Bing.

Sieht der Hygieiniker in chemischen Arbeitsräumen sich näher um, so wird er — nur wenige Laboratorien ausgenommen — staunend gewahr werden, wie geringe Sorge man dort für Ventilation trägt und mit Recht es unbegreiflich finden, dass gerade der Chemiker, dem doch die Hygieine zum grössten Theile ihren Aufschwung verdankt, von der Wichtigkeit der Lufterneuerung in geschlossenen Räumen für die Gesundheit so gut wie keine Ahnung zu haben scheint.

Nun weiss ich sehr wohl, dass ein chemisches Laboratorium niemals ein Sanatorium oder „Quisisana" darstellen wird und dass die Luft in solchen Arbeitsräumen vom Gesundheitslehrer kaum je ganz tadellos gefunden werden dürfte, allein es ist bedauerlich, dass in Folge dessen so wenig geschieht, um diesen Uebelstand auf das möglichst geringste Maass zurückzuführen, worüber u. A. schon Kolbe[1]) klagte, indem er schrieb: „Es ist besonders für Laboratorien, wo so leicht Dämpfe und übelriechende Gase die Atmosphäre verderben, von grosser Wichtigkeit, dass die Arbeitsräume

---

[1]) Das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig. Leipzig 1868. S. 25.

gut ventilirt sind. Man hat diesem Punkte bis jetzt im Allgemeinen zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt; die Laboratorien sind zum Theil gar nicht, zum Theil sehr ungenügend ventilirt, woher es kommt, dass Viele meinen, es müsse in einem chemischen Laboratorium riechen und rauchen. Sind auch Gerüche und die Verbreitung von Dämpfen in den Laboratorien nie ganz zu beseitigen, so lässt sich beides doch, gewiss auch zum Gewinn für die Gesundheit, durch gute Ventilationsvorrichtungen bedeutend vermindern, und ich habe deshalb auf die Ventilation der Laboratoriumsräume ganz besondere Sorgfalt verwandt."

Wer der Ansicht ist, dass man sich schliesslich an Alles, also auch an schlechte Luft gewöhnen könne — auch Schreiber dieses huldigte eine Zeit lang diesem thörichten Glauben, bis er durch schwere Erkrankung eines Besseren belehrt wurde — begeht eine ähnliche Selbsttäuschung, wie jener biedere Bauer, welcher seinem Pferde das Essen abgewöhnen zu können meinte. Allerdings wird unser Geruchsorgan binnen Kurzem mit der schlechten Luft einen gewissen modus vivendi gefunden haben, welcher uns den Grad der Verunreinigung nicht mehr empfinden lässt; nichtsdestoweniger aber besteht ihre absolute Schädlichkeit nach wie vor weiter.

Glücklicherweise haben die Chemiker schon von Haus aus eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen krankmachende Einflüsse, denn dieser Stand recrutirt sich begreiflicherweise in der Regel aus den gesundesten Männern, namentlich was die Respirationsorgane anbelangt, allein es ist ganz und gar unrichtig, in diesem Umstande Immunität gegen die Gefährlichkeit der habituellen Einathmung verdorbener Luft erblicken zu wollen, wie dies ja auch in eclatanter Weise aus der Krankheits-Statistik jener Gewerbe hervorgeht, deren Arbeiter gleichfalls sich in schlechter Atmosphäre befinden und sich trotzdem nicht daran gewöhnen. So z. B. ist auch die beim Baue des Gotthard-Tunnels beobachtete Tunnelkrankheit auf ungenügenden Luftwechsel zurückzuführen; überhaupt trägt mangelhafte Ventilation, wie sich dies immer deutlicher herausstellt, die Hauptschuld an den vielen Gas- und Staubinhalationskrankheiten, deren Zahl

mit dem Aufschwunge der fabriksmässigen Industrie so colossal angewachsen ist. Thatsächlich hat man — um wenigstens ein Beispiel anzuführen — gefunden, dass Kohlenbergwerke, welche, um die stets drohende Gefahr des Austritts schlagender Wetter abzuwenden, besser ventilirt werden als Erzbergbaue, günstigere Morbilitäts- und Mortalitätsverhältnisse aufweisen als letztere, und der amerikanische Fachgelehrte Raymond wies in einem kürzlich gehaltenen Vortrage nach, dass wo den hygieinischen Rücksichten nach allen Richtungen genügt wird, die sanitären Verhältnisse der Bergleute denjenigen anderer Arbeiterklassen nicht nachstehen.

Leider fassen noch immer auch die meisten Chemiker die Ventilationsfrage mehr qualitativ als quantitativ auf; sie wollen nur Luftwechsel haben und sind zufrieden, wenn in ihrem Laboratorium eine Oeffnung vorhanden ist, durch welche Luft herein-, und eine andere, durch welche sie hinausgehen kann, und denken sich, das muss gut sein, das ist Ventilation. Untersucht man aber bei Berücksichtigung der Grösse des Luftbedürfnisses diese Einrichtungen auf ihre Leistungsfähigkeit, so wird die oft mit Stolz gezeigte Ventilation in den meisten Fällen als eine gar bettelhafte erscheinen.

Die Hygieine fordert durchschnittlich für gewöhnliche Wohnräume, wo also keinerlei mit Luftverunreinigung verbundene Gewerbe betrieben werden, pro Person und Stunde eine Zufuhr von 60 Cubikmeter frischer Luft, um deren Verschlechterung durch die menschlichen Athmungs- und Ausdünstungsprodukte einzuschränken, wobei von der nicht unerheblichen Luftverderbniss durch die Beleuchtungsmaterialien ganz abgesehen wird, und Morin[1]) giebt in seinem Ventilationsprogramm, dessen Zahlen von C. Lang[2]) noch für sehr gering erklärt werden, für ungesunde Werkstätten ein Lufterneuerungsbedürfniss von 100 Cubikmetern pro Kopf und Stunde; es ist daher gewiss nicht zu hoch gegriffen,

[1]) Annales d'hygiène publique 1861, S. 444.
[2]) Ueber natürliche Ventilation. Stuttgart 1877. S. 37.

wenn ich in chemischen Laboratorien einen stündlichen Luftwechsel von 150 Cubikmetern für jede Person verlange, zumal einzelne Hygieiniker auch für gewöhnliche Verhältnisse mit 60 Cubikmetern nicht zufrieden sind; so begehrt De Chaumont[1]) 85, Grassi[2]) 100 und Sankey 106 Cubikmeter pro Kopf und Stunde.

Da ich aber sehr wohl weiss, dass grössere Anforderungen in der Praxis nicht selten den Erfolg haben, dass, wegen der Schwierigkeit jener zu genügen, gar nichts geschieht, und um der nicht geringen Indolenz in dieser Hinsicht entgegenzukommen, will ich Morin's obige Zahl, unter der Voraussetzung der grösstmöglichen Ausnutzung der einströmenden Luft, auch für chemische Arbeitsräume, wie dies in dem 1879 fertig gewordenen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen[3]) der Fall ist, als Minimum gelten lassen. Selbstverständlich muss aber jede nur halbwegs vermeidliche Verunreinigung der Atmosphäre mit peinlichster Sorgfalt verhütet werden; so sind nicht nur alle eine stärkere Gas-, Rauch- oder Staubentwicklung bedingenden Arbeiten, sondern auch sämmtliche Manipulationen mit Schwefelwasserstoff einschliesslich des Filtrirens der mit diesem giftigen Gase imprägnirten Flüssigkeiten, in einem besonderen, hierzu geeigneten Raume vorzunehmen, was allerdings geräumige Lokalitäten voraussetzt, die aber leider so vielen chemischen Instituten fehlen. Kolbe[4]), Pebal[5]) und Andere begünstigen die Anwendung von continuirlichen Schwefelwasserstoffentwicklungsapparaten, welche in der Regel im Souterrain aufgestellt werden, namentlich für grössere Laboratorien, schon deshalb als wesentlichen Fortschritt, weil hierdurch

[1]) Edinb. med. journ. 1867, S. 1024.

[2]) Etude comparat. de deux syst. de chauffage et de ventilation. 1856, S. 12.

[3]) M. Frémy. Encyclop. chimique. Paris 1882; I, 2. fascicule, introduction S. 17.

[4]) Das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig. Daselbst 1868, S. 20.

[5]) Das chemische Institut der k. k. Universität Graz. Wien 1880, S. 20.

das häufige Reinigen und Füllen der vielen Einzelapparate wegfällt, bei welchen Proceduren, trotz aller Vorsichtsmaassregeln, eine scheussliche Verpestung der Luft durch dieses ebenso stinkende als gesundheitsschädliche Gas, das aber bekanntermaassen bei analytischen Arbeiten beständig gebraucht wird, stattfindet. Ebenso ist es vom hygieinischen Gesichtspunkte aus zu loben, wenn namentlich in Schüler-Laboratorien die stark rauchenden, am meisten benutzten Reagentien (Salzsäure, Salpetersäure etc.) den Praktikanten auf deren Arbeitstischen in entsprechend verdünntem Zustande zur Verfügung gestellt werden, während die höchst concentrirten flüchtigen Säuren in einem besonderen gemeinschaftlichen Schranke aufgestellt und nur wirklich nothwendigen Falles benutzt werden; diese schon aus öconomischen Gründen empfehlenswerthe Maassregel paralysirt den allen Anfängern eigenen Fehler des verschwenderischen Gebrauchs der Reagentien und verhütet, dass diese äusserst irrespirablen Dämpfe, selbst wenn eine Flasche längere Zeit offen stehen gelassen werden sollte, was übrigens aus Vergessenheit ziemlich häufig vorkommt, binnen Kurzem so massenhaft sich der Luft beimischen.

Hier und da werden dann die Nebel so dick, dass man kaum etliche Schritte weit sehen kann, und wenn uns an einem solchen Tage, als wir noch Studenten waren, ein Freund im Laboratorium besuchte und seiner Verwunderung Ausdruck verlieh, wie man es in einer solchen Atmosphäre aushalten könne, da pflegten wir in merkwürdiger Verblendung und pochend auf unsere kernige Gesundheit und kräftige Constitution uns stolz in die Brust zu werfen und zu erwiedern: „Ja, das sind wir gewöhnt, das schadet uns gar nichts.“ Auch unser Freund schien sich mit zunehmender Dauer seines Besuches, wie er es befriedigt fand, an diese widerwärtige Stickluft, in welcher man Geruchs- und Athemorgan am liebsten ausser Thätigkeit setzen würde, zu „gewöhnen“, ähnlich wie Jemand das Ekelhafteste essen kann, wenn sein Geschmacksinn abgestumpft wird; er wird aber dann im Freien sicherlich wie ein der Gefangenschaft Entronnener aufgeathmet haben — abermals ein Zeichen,

dass es da drinnen nicht geheuer war. Dazu kommen noch die zahlreichen, theils zu chemischen Zwecken, theils nur zur Beleuchtung dienenden Gasflammen, welche in vielen Laboratorien an trüben Tagen schon aus diesem Grunde oft von früh bis Abend ununterbrochen brennen müssen und nicht allein eine bedeutende Menge Sauerstoff der Luft entziehen, sondern dieselbe stark mit Kohlensäure und anderen Verbrennungsprodukten (Schwefel- und Stickstoffverbindungen) überladen. Jeder Brenner des gebräuchlichen Kalibers braucht für sich allein schon 1,2 Cubikmeter frische Luft pro Stunde, weshalb die Gasflammen in mangelhaft ventilirten Räumen trübe und düster brennen (dessen Ursache man freilich immer nur in der angeblich schlechten Qualität des Leuchtgases finden will) und so sichtbare Zeichen der hochgradigen Luftverderbniss sind. Nicht zu übersehen ist auch die ebenso lästige als schädliche Ueberheizung geschlossener Räume durch diesen Beleuchtungsstoff, sowie der Umstand, dass derselbe bei starkem Gasdruck und ganz geöffnetem Hahne durch den angezündeten Brenner theilweise unverbrannt entweichen und die Luft vergiften kann. Alles das zusammengenommen stempelt das Laboratorium des Chemikers zu einer scheusslichen Luftkloake, aus welcher derselbe täglich seine Lungenkost bezieht, während die Natur ihm, wie jedem anderen Menschen, die frische, reine Atmosphäre als Lebenselement, als pabulum vitae, wie es schon der Altvater Hippokrates nennt, zugewiesen hat.

Eigenartig muss es den Hygieiniker anmuthen, dass gerade die Chemiker, mit deren Hilfe darnach gestrebt wird, die Nahrungsmittel in unverfälschtem Zustande zu erhalten, eine tadellose Beschaffenheit des allerwichtigsten Lebensmittels — der Athemspeise — nur als Nebensache zu betrachten scheinen. Die Physiologie lehrt dagegen, dass die Luft ein Nahrungsmittel par excellence ist, welches nicht nur den Stoffwechsel durch Erneuerung des Blutes vermittelt, sondern dem Körper selbst plastische Nahrung zuführt und ihm jene Spannkraft verleiht, die den Organismus belebt und erhält, und welches vermöge seiner hohen Bedeutung für die Erhaltung des menschlichen Lebens allen Speisen

und Getränken vorangestellt zu werden verdient, denn diese nehmen wir nur in grösseren Zwischenräumen, in einzelnen Mahlzeiten zu uns, Luft dagegen holen wir unaufhörlich, circa 16 Mal in der Minute, bei Tag und Nacht, wachend und schlafend. Wenn wir trotzdem dieser ersten Lebensfrage nicht die gehörige Aufmerksamkeit schenken, so ist wohl der Grund einerseits in der Unansehnlichkeit, mit der sich die Athmung ohne unser Zuthun vom Augenblick der Geburt an bis zu dem des Todes vollzieht, andererseits in dem Umstande zu suchen, dass man eben heutzutage leider gewöhnt ist, blos den Mitteln zum Leben nachzujagen, um dieses selbst vorzeitig einzubüssen.

So manche chemische Laboratorien sind in hygieinischer Beziehung gegenwärtig nicht viel besser daran, als die — durch Rembrandt auf seinen bewunderungswürdigen Gemälden so trefflich dargestellten — Arbeitsräume der Alchymisten; dazu kommt noch, dass dort in jener Zeit nicht mehr als ein bis zwei Personen thätig waren, während heute ohne Rücksicht auf das Athembedürfniss oft Mann an Mann zu stehen kommt.

Da wir schlechte Luft nicht wie eine ekle, zweifelhafte Speise zurückweisen dürfen und ausser Stande sind, selbst nur Minuten lang zu warten, bis uns eine bessere Lungenkost geboten wird, so müssen wir mit den 9000 Lit. Luft[1]), die jeder Erwachsene täglich einathmet, alle schädlichen Stoffe, die sie enthält, in unsere Lungen und Blut aufnehmen. Ueberhaupt sei hier zur Illustration der Wichtigkeit der Respiration in ihrer Beziehung zum Allgemeinbefinden, speciell zum Blut- und Nervenleben des Menschen in Erinnerung gebracht, dass ein volles Drittheil der gesammten Blutmasse beständig in unseren Lungenflügeln kreist, und dass jedes Blutkörperchen in etwa 23 Secunden die Runde durch den ganzen Körper macht, woraus hervorgeht, dass dasselbe in 24 Stunden nicht weniger als 8000 Mal die Lungen pas-

[1]) Pettenkofer. Beziehungen der Luft zu Kleidung, Wohnung und Boden. Braunschweig 1872, S. 5.

sirt und ebenso oft Gefahr läuft, statt mit guter Luft gespeist und belebt, von schlechter geschädigt und verdorben zu werden; treffend sagt daher in diesem Sinne Sonderegger[1]): „Nichts dringt so rasch und so tief zum Herzen, wie die Luft, die wir athmen.“ — Die Nerven wieder müssen gehörig von guten Säften umspült sein, wenn sie nicht zu „Verstimmung“ geneigt oder gar krank werden sollen, ihr Zustand hängt somit in hohem Grade von der Beschaffenheit der Blut- und Säftemischung ab. Schon aus diesen Andeutungen kann man ersehen, dass schlechte Luft nicht nur, wie man gewöhnlich meint, die Lunge, sondern den ganzen Organismus schädigt und zwar umsomehr, je länger die Einwirkung dauert, und je weniger die gegen die Athemdiätetik verübten Sünden durch gesunde Lebensweise im Allgemeinen und möglichst häufigen und anhaltenden Genuss der frischen, freien Atmosphäre im Besonderen ausgeglichen werden.

Die Schädlichkeit einer schlechten Athemluft beruht nicht allein auf einem geringeren Gehalt an Sauerstoff oder Ueberschuss an Kohlensäure, sondern vielmehr auf den daneben noch vorhandenen fremdartigen Beimengungen, wie dies Nowak und Seegen[2]), bezüglich der durch den Respirations- und Transpirationsprocess erzeugten organischen Effluvien, experimentell bewiesen haben, indem sie aus einem dicht schliessenden Apparate, der einem lebenden Thiere eine Zeit lang zum Aufenthalte diente, die Kohlensäure in der Menge, in welcher sie durch die Athmung erzeugt wurde, entfernten und den Sauerstoff im Maasse seines Verbrauchs ersetzten; nichtsdestoweniger musste aber die Luft im Apparate bald irrespirabel geworden sein, denn das Versuchsthier zeigte um so schwerere Krankheitssymptome, je länger die Beobachtung dauerte, bis es schliesslich zu Grunde ging. Es ist unschwer zu erkennen, dass dieser Märtyrer der Wissenschaft von den durch die Athmung und Ausdünstung erzeugten flüchtigen organischen Stoffen, deren giftige Natur schon

---

[1]) Vorposten der Gesundheitspflege etc. Berlin 1873, S. 48.

[2]) Pflüger's Archiv 1879, S. 347.

Hammond[1]) nachgewiesen hatte, getödtet wurde. Man hat diese organischen Effluvien chemisch näher zu bestimmen gesucht und gefunden, dass derartig verathmete Luft in Wasser aufgefangen, Silbernitratlösung und Uebermangansäure energisch reducirt; sie entwickelt beim Erhitzen Ammon und hinterlässt beim Glühen unter Abschluss von neuer Luft einen schwärzlichen Rückstand. Diese „Verathmungssubstanz" bedingt auch den für feine Nasen so unerträglichen Geruch „nach Menschen", welcher sowohl den Bewohnern überfüllter und mangelhaft ventilirter Räume, als auch den darin befindlichen Geräthen, Möbeln und anderen Einrichtungsstücken fast unvertilgbar anhaftet.

Eine weitere, nicht minder deletäre Wirkung äussert schlechte Luft dadurch, dass sie Trieb und Lust zum Athmen niederhält, in Folge dessen man sich mit der Zeit eine zu wenig intensive, die Blutbildung beeinträchtigende Respiration angewöhnt und die vielen nicht benutzten Lungenbläschen, deren Gesammtzahl gegen 600 Millionen beträgt, nach und nach ihre Functionsfähigkeit einbüssen, bis sie schliesslich kaum mehr im Stande sind, Schleim und eingedrungenen Staub, der nun als fremder Körper die Athmungswerkzeuge beständig reizt, prompt herauszubefördern. Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass schlechte Luft die Geruchsnerven in hohem Grade abstumpft, also das Unterscheidungsvermögen für gute und schlechte Lungenspeise, so empfindlich es auch von Natur aus gewesen sein mag, vernichtet.

Erwägt man nun, dass der, auch durch zeitweilige Heizung (wenn diese von innen geschieht) vermehrte Luftwechsel, welcher durch das poröse Mauerwerk, durch Ritzen, Fugen und sonstige zufällige Oeffnungen ohne unser Zuthun vor sich geht, ganz unzureichend ist, und dass andauernde Lüftung durch geöffnete Fenster, abgesehen davon, dass diese Art der Ventilation, wie Schinz[2]) mit Recht hervorhebt,

---

[1]) A treatise on hygiene etc. Philadelphia 1863, S. 154.

[2]) Die Heizung und Ventilation in Fabriksgebäuden etc. Stuttgart 1861, S. 127.

nur ein (namentlich in der wärmeren Jahreszeit) höchst mangelhafter Nothbehelf ist, eine Reihe von Unzukömmlichkeiten mit sich bringen würde, so bedarf es nach alledem wohl keines besonderen Hinweises mehr auf die hygieinische Nothwendigkeit der ausgiebigen und anhaltenden Ventilation chemischer Laboratorien auf künstlichem Wege, um so weniger, als die Statistik den Werth guter Ventilationseinrichtungen schon längst glänzend bewiesen hat; so sei, um nur ein einziges Beispiel anzuführen, darauf hingewiesen, dass nach zuverlässigen Angaben[1]) die Sterblichkeit in Gefängnissen, wo einerseits für Lufterneuerung gesorgt war, andererseits solche vernachlässigt wurde, unter sonst gleichen Umständen im Verhältnisse von 3 : 10 steht.

Wird der Chemiker angesichts solcher Thatsachen die reichliche Beschaffung von frischer Luft noch immer als Luxus betrachten? Muss er nicht vielmehr erkennen, dass das Aushalten in und „Gewohntwerden" von schlechter Luft selbst dem stärksten und gesündesten Menschen nur auf Kosten langsamer, allmählich blut- und nerventödtender Schädigung des gesammten Organismus gelingt, welcher früher oder später Krankheit und Siechthum folgt.

Pettenkofer's Rath[2]): „Wenn ich einen Düngerhaufen im Zimmer habe, so thue ich viel gescheidter, diesen zu entfernen, anstatt das Zimmer stärker zu ventiliren," interpretire ich für chemische Laboratorien dahin, dass es viel vernünftiger ist, die Luft von vornherein vor Verunreinigung möglichst zu behüten, als hinterher ihre Folgen durch Ventilation ausgleichen zu wollen. Die Ausführung dieser bereits eingangs in ihren wesentlichsten Punkten angedeuteten Vorschrift nenne ich, da sie auf Fernhaltung luftverderbender Einflüsse gerichtet ist, negative Ventilation. Ihr gegenüber stelle ich die positive Ventilation, welche sonach nur die aus unvermeidlichen Gründen entstehende Luftverschlechterung einzuschränken hat, indem sie entweder für reichliche Zufuhr frischer Luft durch Pulsion, oder für geeignete Beseitigung der verdorbenen durch Aspiration sorgt. Die letztere Methode, weil mit dynamischen Mitteln wirkend, ist von schwankendem, von vielerlei Umständen abhängigem Erfolg und birgt die Gefahr in sich, dass die nachströmende Luft nicht von guter Beschaffenheit ist, während die erstere, weil zumeist der mechanischen Kräfte sich bedienend, das Bedürf-

[1]) Wolpert, Ventilation und Luftheizung. II. Aufl. Braunschweig 1880, S. 307. (I. Aufl. S. 142.)

[2]) Beziehungen der Luft zu Kleidung, Wohnung und Boden. Braunschweig 1872, S. 57.

niss andauernd und gleichmässig befriedigt und es immer ermöglicht, Luft von tadelloser Qualität herbeizuschaffen, weshalb ich für chemische Laboratorien, übereinstimmend mit Pebal[1]), im Allgemeinen der Pulsions-Ventilation den Vorzug gebe. Ueberdies kann auch eine Combination beider Principien in Anwendung kommen.

Es ist begreiflicherweise ganz und gar unmöglich, innerhalb der in diesem Aufsatze einzuhaltenden Grenzen auf eine weitere Besprechung der verschiedenen Ventilationssysteme oder gar der zahlreichen Mittel, deren sie sich bedienen, einzugehen, nur sei es mir an dieser Stelle gestattet, auf den vom Geh. Ober-Reg.-Rath Kind in Berlin vor kaum 2 Jahren erfundenen und daher in den Spezialwerken über Ventilation noch nicht beschriebenen transportablen Wasserstrahl-Ventilator „Aeolus" aufmerksam zu machen, da dieser Apparat aus einer Reihe von Gründen zur hygieinischen Verbesserung bereits bestehender, aber mangelhaft ventilirter Laboratorien vorzüglich geeignet erscheint. Seine Ausbildung kommt der des sog. Wassertrommelgebläses am nächsten, indem durch fein vertheilte Ausstrahlung von Druckwasser Luft einerseits in den Apparat hineingesaugt, andererseits aus demselben hinausgetrieben wird. Die höchst einfache Construction, sowie die Abwesenheit von irgendwelchen sonstigen Bewegungsmechanismen, gewährleistet eine dauernd gute, keinerlei Störung und Reparatur unterliegende Leistungsfähigkeit. Luft und Wasser gleichen ihre Temperatur beim Durchgang durch diesen Ventilationsapparat annähernd nach Maassgabe der Quantitäten beider Körper und ihrer spezifischen Wärme aus, wodurch im Winter eine Erwärmung und im Sommer eine nicht unerhebliche, sehr wohlthuende Abkühlung der pulsirten Luft bewirkt wird. Die letztere weist selbstverständlich eine hohe relative Feuchtigkeit auf, was als ein bedeutender Vortheil, welcher alle die vielen in Anwendung gekommenen Luftbefeuchtungsvorrichtungen überflüssig macht, geschätzt werden muss, während andererseits die etwaige Besorgniss, dass bei lang andauerndem Betrieb die Binnenluft unter Umständen eine das zuträgliche Maass überschreitende Feuchtigkeit annehmen könnte, durch die günstigen Ergebnisse, die man bei praktischer Anwendung dieser Ventilatoren erzielt hat, zerstreut wird. Das beste Zeugniss stellt in dieser Hinsicht das Verhalten der im grossen Saale des Berliner Haupt-Telegraphenamtes aufge-

---

[1]) Das chemische Institut der k. k. Universität Graz. Wien 1880, S. 10.

stellten zahlreichen feinen Apparate aus, an denen — wie ich einem Berichte[1]) über dieses Ventilationsprincip entnehme — „Merkmale überschüssiger Feuchtigkeit bis jetzt niemals zu beobachten gewesen sind."

Der „Aeolus" kann nicht nur abwechselnd mittelst Aspiration oder Pulsion ventiliren, sondern gestattet auch eine gleichzeitig combinirte Wirkungsweise; wird derselbe endlich in Thätigkeit gesetzt, ohne mit der Aussenluft in Verbindung zu stehen, so reinigt er die Binnenluft, indem diese von Staub, sowie allen in Wasser löslichen Dämpfen befreit wird, ähnlich wie die Natur die Atmosphäre im Freien zeitweilig durch Regenfall auswäscht.

Nicht selten begegnet man der irrigen Ansicht, dass eine ausreichende Ventilation chemischer Laboratorien Zugluft, vor welcher die guten Deutschen, mehr als jede andere Nation, eine heillose Angst haben, hervorrufen müsse. Wenn diese Meinung wirklich wahr wäre, so würde ich ihr entgegenhalten, dass schlechte Luft schon deshalb ein viel gefährlicherer Feind ist, als Zugluft, die doch nichts anderes als eine Form bewegter Luft darstellt, weil man sich an diese, wie das Beispiel der nackthalsigen Matrosen lehrt, gewöhnen kann, aber durchaus nicht an jene. Ein angesehener praktischer Arzt pflegte zu sagen: „Habe ich zu wählen zwischen schlechter und Zugluft, so ziehe ich letztere vor und meine Patienten befinden sich wohl dabei." Da ferner jedwede Luft niemals im Ruhezustande ist, sondern selbst bei scheinbar absoluter Windstille noch einen Weg von mindestens 0,5 Meter in der Sekunde zurücklegt, so hängt es nur von der Empfindlichkeit des Einzelnen ab, wenn er sie als bewegte wahrnimmt. Den Seemann lässt selbst die Brise, die ihm den Hut vom Kopfe bläst, unbesorgt, während die alte Jungfer schon Zug wittert, wenn sie nur eine Schublade oder Schrankthüre offen stehen sieht. So wie die Seeleute, die trotz ihres anstrengenden Dienstes in Wind und Wetter bekanntlich zu den gesundesten und kräftigsten Menschen gehören, sich an stark bewegte Luft gewöhnen, so sollte jeder um seine Gesundheit besorgte Chemiker sich durch möglichst häufiges und anhaltendes Verweilen in der freien Atmosphäre, eifrige Hautpflege etc. mit Fleiss abhärten, wie ja schon Hufeland[2]) sagt: „Das beste Mittel gegen Erkältung ist, sich täglich zu erkälten."

Uebrigens sei zur Beruhigung ängstlicher Gemüther

---

[1]) Deutsche Bauzeitung 1881, S. 147.
[2]) Makrobiotik. Wien 1832, V. Aufl., S. 231.

nochmals bemerkt, dass die Technik ausgiebigen Luftwechsel zu unterhalten versteht, ohne schädlichen „Zug“ zu schaffen, nur müssen die betreffenden Einrichtungen von vornherein gut dimensionirt und richtig angelegt sein, was freilich nicht ausnahmslos der Fall ist, so ergaben[1]) — um nur ein drastisches Beispiel anzuführen — 13 pCt. der Beobachtungen an einem, nebenbei bemerkt, höchst kostspieligen Ventilationssysteme, dass dasselbe gar nicht, und 57 pCt., dass es sogar umgekehrt wirke, dass der Apparat also zur Luftverschlechterung beitrage.

Eine ähnliche, der beabsichtigten Wirkung entgegengesetzte dürften schon Viele (besonders in der wärmeren Jahreszeit) an den Abzugschloten beobachtet haben, die bei einer gewissen Windrichtung, einfallendem Regen oder Sonnenschein gerne rauchen d. i. nach einwärts ziehen, welcher Uebelstand aber durch Verwendung der bewährten Wolpert'schen Schornsteinaufsätze („Rauch- und Luftsauger“ benannt) so gut wie ganz behoben werden kann.

Es ist eine beklagenswerthe Thatsache, dass der Chemiker in seinem unermüdlichen Arbeitseifer und äusserst regem Interesse an seiner Wissenschaft die Praxis des mens sana in corpore sano längst verlernt hat. Als grosser Fortschritt müsste es schon gepriesen werden, wenn er sein theuerstes Gut, die Gesundheit nur halb so sorgfältig schonen und vor schädlichen Einflüssen bewahren würde, wie etwa seine analytische Wage; er bedenkt nicht, dass diese leicht reparirt oder durch eine neue ersetzt werden kann, während jene, wenn es überhaupt noch möglich ist, nur mit den grössten Opfern an Geld, Zeit, Geduld etc. wiederhergestellt werden kann; er erwägt nicht, dass die geringfügigen Kosten der Ventilation eine unmerkliche Zinsabgabe bilden im Vergleich zu dem Kapitalsverluste, welchen die durch Ausserachtlassung dieser dringendsten aller hygieinischen Vorschriften herbeigeführte Abnahme der Widerstandsfähigkeit gegen krankmachende Potenzen darstellt, während jene Zinsen zu einem sicheren, unschätzbaren Reichthum anwachsen, nämlich zu dauernder Arbeitskraft und siechthumfreien Alter.

Wien, im Juni 1882.

---

[1]) Bayer. Kunst- und Gewerbe-Blatt 1866, S. 496.

Berichtigende Erklärung.

Es ist mir dieser Tage aus Wien (nicht eben artig, weil) anonym der erste Bogen des 58. Bandes der Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften, II. Abth. Juniheft 1868 unter Kreuzband zugesandt, auf dessen erster Seite mit Rothstift auf S. 16 hingewiesen war.

Auf dieser Seite 16 steht eine Notiz von Prof. Dr. L. Barth: „Ueber eine Verbindung von Phenol mit Kohlensäure."

Wennschon ich anonyme Sendungen unberücksichtigt zu lassen pflege, so mache ich hier eine Ausnahme, um den Lesern des Journals, anschliessend an die vor einigen Wochen von Arthur Klepl in Bd. 25, S. 464 veröffentlichte Notiz: „über eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure" nachträglich davon Kenntniss zu geben, dass, was Vielen entgangen sein wird, und was auch mir bis jetzt nicht bekannt war, die von Klepl beschriebenen Krystalle, welche eine lose Verbindung von Carbolsäure mit Kohlensäure sind, schon vor 14 Jahren von Prof. L. Barth beobachtet und beschrieben wurden, welchem danach die Priorität dieser Entdeckung gebührt.

Beide Mittheilungen unterscheiden sich nach ihrem Inhalte dadurch von einander, dass Prof. Barth die krystallisirte Verbindung des Phenols mit Kohlensäure durch Zusammenbringen beider in einem Natterer'schen, flüssige Kohlensäure enthaltenden Apparate, Klepl dieselbe durch Erhitzen von Salicylsäure und von Paraoxybenzoësäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre dargestellt, und dass letzterer ausserdem dargethan hat, dass die Oxybenzoësäure durch gleiche Behandlung nicht verändert wird.

Wäre dem Herrn Klepl jene viel ältere Beobachtung des Herrn Prof. Barth bekannt gewesen, so würde er die Mittheilung der seinigen vielleicht unterlassen, jedenfalls auf jene frühere von Barth hingewiesen haben.

Leipzig, 22. Juli 1882. H. Kolbe.

Ueber einige neue der Hippursäure analog constituirte, synthetisch dargestellte Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

Vor geraumer Zeit (1860) hat Kolbe[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die Hippursäure als derjenige Abkömmling der Benzoësäure zu betrachten sei, welcher eines der fünf Wasserstoffatome des Phenyls durch „Amidoacetyl" $CH_2(NH_2)CO$, das Radical der Amidoessigsäure, substituirt enthalte, dass sie demnach als Amidoacetylbenzoësäure aufzufassen sei. Dieser Auffassung ist später die jetzt fast allgemein adoptirte Ansicht gegenübergestellt, dass die Hippursäure als Benzoylamidoessigsäure angesprochen werden müsse, weil sie synthetisch als Produkt der Einwirkung, einerseits eines amidoessigsauren Salzes auf Chlorbenzoyl (I) und andererseits der Monochloressigsäure auf Benzamid (II) entstehe:

I. $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right.COOH + C_6H_5CO.Cl = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right.\right\}COOH + AgCl.$

II. $CH_2ClCOOH + C_6H_5CONH_2 = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right.\right\}COOH + HCl.$

Kolbe, welcher seine Auffassungsweise der Hippursäure als Amidoacetylbenzoësäure bis in die neueste Zeit aufrecht erhielt[2]), erachtete die bei jenen Processen entstehende Benzoylamidoessigsäure nur als isomer, nicht identisch mit der aus dem thierischen Organismus abge-

[1]) Ausführliches Lehrbuch d. org. Chem. Bd. II, S. 111 (1860).

[2]) Herr Prof. Dr. Kolbe hat mich ermächtigt, an dieser Stelle mitzutheilen, dass die auf den letzten Seiten des 2. Heftes seines kurzen Lehrbuchs der organ. Chem. unter „Hippursäure" gebrachten Angaben, auf Grund der Ergebnisse vorliegender Abhandlung, bei der Fortführung des Werkes eine theilweise Aenderung erfahren, resp. fortfallen und auf neuem Bogen ergänzt werden sollen. Die citirte Stelle kann deshalb nur von denjenigen eingesehen werden, welche bereits früher in den Besitz der ersten Hefte des genannten Lehrbuches gelangt sind.

schiedenen Amidoacetylbenzoësäure, der eigentlichen Hippursäure.

Die Veranlassung, die beiden künstlichen Darstellungsweisen der Hippursäure, vor allem die erstere derselben, von neuem einer Untersuchung zu unterziehen, lag hiernach nahe.

Dessaignes[1]) hat zuerst vor fünfundzwanzig Jahren eine Synthese der Hippursäure mitgetheilt, nachdem es ihm gelungen war, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollzink und durch directes Erhitzen von Glycocoll und Benzoësäure im geschlossenen Rohre auf 160° ein Produkt zu erhalten, welches er auf Grund der Krystallform, des charakteristischen Geruches beim Verbrennen und der reichlichen Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Kali, ferner durch die Bestimmung des Metallgehaltes des daraus dargestellten Silbersalzes als verschieden von Benzoësäure und mit den Eigenschaften der Hippursäure übereinstimmend erkannte. — Jazukowitsch[2]) veröffentlichte i. J. 1867 eine zweite Synthese der Hippursäure. Er erhielt, als er äquivalente Mengen von Monochloressigsäure und Benzamid im zugeschmolzenen Rohre drei bis vier Stunden auf 150° bis 160° erhitzte, einen Körper, dessen Kalksalz der Formel des hippursauren Kalkes entsprach, und welcher, aus diesem Salze wieder abgeschieden, die Zusammensetzung der Hippursäure ergab. — Beide Forscher betonen die nur äusserst geringe Ausbeute, welche ihre Versuche gaben, welche Dessaignes sogar nicht gestatteten, eine entscheidende Analyse — die charakteristischen Angaben über den Schmelzpunkt der Säure fehlen bei beiden — des gewonnenen Produktes auszuführen. Trotzdem sind die so interessanten Versuche über die künstliche Bildungsweise der Hippursäure niemals wiederholt, noch ist festgestellt, ob die künstlich erzeugten Hippursäuren mit der natürlichen wirklich identisch sind.

---

[1]) Dessaignes: Compt. rend. **37**, 251; Journ. pharm. [3] **32**, 44; Ann. Chem. Pharm. **87**, 225; Jahresber. d. Chem. **1857**, S. 367.

[2]) Jazukowitsch: Zeitschr. Chem. **1867**, S. 466; Bull. soc. chim. **8**, 361; Jahresber. d. Chem. **1867**, S. 430.

Herr Professor Kühn an der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Möckern hatte die Güte, in reichlicher Menge das Rohmaterial zu dieser Arbeit Herrn Prof. Kolbe zur Verfügung zu stellen, dessen Benutzung mir dieser in ausgiebigster Weise gestattete.

Zweckmässiges Verfahren zur Reinigung der rohen Hippursäure.

In der chemischen Literatur sind viele Methoden zur Reinigung der rohen Hippursäure beschrieben worden. Conrad[1]) hat einige derselben vor mehreren Jahren geprüft und zusammengestellt. Sie beruhen im Wesentlichen theils auf Reduction, theils auf Oxydation des an der rohen Hippursäure ausserordentlich hartnäckig haftenden rothen Pigmentes. Bis auf das zuerst von Dauber[2]) angewandte, einfache Mittel, den Farbstoff durch Zusatz von Chlorwasser zu zerstören, sind diese Methoden ziemlich umständlich und namentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute in grossem Maassstabe deshalb wenig geeignet, weil die meisten derselben auf die alkalische Lösung der Säure Anwendung finden, wobei leicht ein Theil der Hippursäure chemisch verändert wird. Conrad hat festgestellt, dass bei der Zerstörung des Pigmentes durch Chlorwasser in saurer, wässriger Lösung der Hippursäure kein Stickstoff entzogen wird. — Um die hierzu erforderlichen grossen Mengen von Wasser zu vermeiden, wurden Versuche angestellt, ob Chlorgas, in eine siedende, wässrige Lösung von Hippursäure unmittelbar eingeleitet, eine wesentliche Veränderung derselben bewirke. Es zeigte sich, dass, während die Säure durch Chlor in alkalischer Lösung in kurzer Zeit glatt in Benzoylglycolsäure übergeführt wird, wie Gössmann[3]) zuerst gezeigt hat, dieselbe in saurer Lösung dadurch keine Umwandlung erleidet.

---

[1]) Conrad: Dies. Journ. [2] **15**, 242 ff.
[2]) Dauber: Ann. Chem. Pharm. **74**, 18.
[3]) Gössmann: Das. **99**, 181.

I. Versuch. 100 Grm. rohe Hippursäure wurden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und von dem beigemengten Schmutz abfiltrirt. In die siedende Flüssigkeit wurde so lange ein lebhafter Strom von Chlor eingeleitet, bis die tief braunrothe, ursprüngliche Farbe der Lösung apfelsinenroth geworden war. Hierauf wurde schnell abgekühlt, die alsbald in reichlicher Menge mit hellgelber Farbe ausgeschiedene Hippursäure auf einem Trichter über Glaswolle abgepresst und 3—4 Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Mit Thierkohle gekocht und aus gesättigter Lösung umkrystallisirt, schied sich die Hippursäure rein in farblosen Nadeln ab, welche bei 187° [1]) schmolzen.

0,4215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 750 Mm. 28,8 Ccm. N, entsprechend 0,03344 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	=	60,33 %	—
H_9	=	5,03 „	—
N	=	7,82 „	7,93
O_3	=	26,82 „	—
		100,00	

II. Versuch. 100 Grm. rohe Hippursäure wurden ebenso behandelt; nur wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt war. Das mit sehr wenig Thierkohle umkrystallisirte Produkt bestand auch bei diesem Versuch aus reiner Hippursäure:

0,3752 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 754 Mm. 25,1 Ccm. N, entsprechend 0,02956 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	=	60,33 %	—
H_9	=	5,03 „	—
N	=	7,82 „	7,88
O	=	26,82 „	—
		100,00	

Man kann daher Chlorgas als vorzügliches Mittel unmittelbar anwenden, um den die Hippursäure begleitenden

[1]) Die Schmelzpunkte sind sämmtlich corrigirt angegeben.

Farbstoff zu zerstören, ohne dass die Säure selbst eine Veränderung erleidet. Man muss aber, damit die Krystalle nicht nachdunkeln, dafür Sorge tragen, dass die entfärbten Lösungen sich möglichst schnell abkühlen und von dem ausgeschiedenen Produkt rasch abgegossen werden. Durch die Eigenschaft der Hippursäure, dass ihre Löslichkeit in der Nähe des Siedepunktes unverhältnissmässig zunimmt, so dass bei 60° der grösste Theil der in der Siedhitze gelösten Säure sich wieder ausscheidet, wird diese Methode wesentlich unterstützt.

Praktisch lässt sich dieses Verfahren, die Hippursäure zu reinigen, in folgender Weise ausführen:

Das sehr unreine, überaus widerlich riechende, schmutzig rothbraun gefärbte Rohprodukt, welches aus dem Harn von Pflanzenfressern durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden und dann getrocknet worden ist, vertheilt man in grosse steinerne Töpfe und setzt etwas weniger Wasser zu, als in der Siedehitze zur vollständigen Lösung erforderlich ist.

Mittelst Wasserdampf wird die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, während man gleichzeitig einen starken Strom von Chlorgas so lange einleitet, bis an Stelle des ursprünglichen Geruches der des Chlors deutlich wahrnehmbar wird. Die Lösung wird heiss filtrirt, um den reichlich beigemengten Schmutz zu entfernen und aus der durch häufiges Umgiessen und Vertheilen in zahlreiche, Gefässe schnell abgekühlten Flüssigkeit die Hippursäure als mehr oder weniger dunkelgelb gefärbtes Pulver gewonnen. Man presst dieses ab, wäscht es einige Male mit kaltem Wasser aus und wiederholt damit den ganzen Reinigungsprocess, wobei die aus den eingedampften Filtraten der ersten Operation, wenn auch in nur geringer Menge, gewonnene, aber durch das Eindampfen wieder dunkler gefärbte Säure gleich mit verarbeitet werden kann. Und zwar leitet man jetzt so lange Chlor ein, bis die Lösung hellgelb gefärbt erscheint. Aus dieser erhält man ein fast weisses Pulver, welches nach einmaligem Umkrystallisiren mit Thierkohle reine Hippursäure in langen, bei 187° schmelzenden Prismen liefert. Auf solche Weise wurden im Ganzen etwas mehr als 8 Kilogrm. Rohprodukt verarbeitet und daraus $5^1/_4$ Kgrm. chemisch reine

Hippursäure dargestellt, entsprechend einer Ausbeute von nahezu 63 %. Das Rohmaterial enthielt 65—70 % nicht entfärbte Hippursäure.

Verfahren zur Darstellung von Glycocoll aus Hippursäure.

Hippursäure zerfällt bekanntlich, wenn man sie mit Mineralsäuren kocht, in Benzoësäure und die entsprechende Verbindung der Säure mit Glycocoll. Trotzdem Dessaignes[1]), welcher auf diese Spaltung zuerst aufmerksam machte, bereits auch mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure Hippursäure zersetzt hat und angiebt, dass man durch Neutralisiren der sauren Lösungen mit kohlensaurem Natron, kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Kalk Glycocoll gewinnen könne, haben die Chemiker, welche sich nach ihm mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigten, stets Salzsäure angewandt, um die Hippursäure in ihre Componenten zu zerlegen. Von den Neutralisationsmitteln: Ammoniak[2]), Bleioxydhydrat[3]), Silberoxyd[4]), welche man benutzte, um die Säure fortzuschaffen, ist zur Erzielung einer guten Ausbeute an reinem Glycocoll nur das letztere anwendbar. Zur Darstellung des Glycocolls im grossen Maassstabe sind aber sehr bedeutende Mengen Silberoxyd erforderlich, wenn man ohne Zeitverlust arbeiten will.

Da es für meine Versuche erforderlich war, ein Salz der Amidoessigsäure zu gewinnen, welches, wenn man Benzoylchlorid darauf einwirken liess, ein möglichst unlösliches Metallchlorid gab, da ferner die Darstellung des Glycocollsilbers mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wurden Versuche angestellt, ob sich nicht durch unmittelbare Zerlegung von amidoessigsaurem Baryt mittelst schwefelsauren Thalliumoxyduls in wässriger Lösung das Thalliumsalz der Amidoessigsäure gewinnen liesse. Um das seit Horsford's

---

[1]) Dessaignes: Ann. Chem. Pharm. **58**, 322.
[2]) Horsford: Das. **60**, 1.
[3]) Heintz: Das. **122**, 242.
[4]) Heintz: Das. **145**, 218; Kraut u. Hartmann: das. **133**, 100.

Untersuchungen[1]) bekannte Bariumsalz darzustellen, sollte Hippursäure mit Schwefelsäure zersetzt, nach Entfernung der Benzoësäure schwefelsaures Glycocoll mit Barythydrat gesättigt, und nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts das in Lösung befindliche Glycocoll-Barium durch schwefelsaures Thalliumoxydul in schwefelsauren Baryt und Glycocoll-Thallium zerlegt werden. Man durfte erwarten, dass letzteres beim Eindampfen des Filtrates auskrystallisiren werde. — Der Process verläuft aber keineswegs nach diesen Voraussetzungen, sondern in der Weise, dass schwefelsaures Glycocoll, mit Barythydrat resp. Bariumcarbonat im Ueberschuss versetzt, nur schwefelsauren Baryt bildet, während die Amidoessigsäure sich nicht mit Barium zu einem Salze vereinigt, sondern sich beim Eindampfen unverändert ausscheidet, und die im Ueberschuss zugesetzten Bariumverbindungen in Lösung bleiben. Leitet man in diese heisse, klare Lösung, von deren reichlichem Gehalte an Barium man sich durch Versetzen einer Probe mit Schwefelsäure überzeugt hat, einen Strom von Kohlensäure und kocht nachher eine Zeitlang auf freiem Feuer, so scheiden sich nur geringe Mengen von kohlensaurem Baryt aus. Filtrirt man denselben ab, so lässt sich durch fortgesetztes Behandeln mit Kohlensäure keine Trübung der Flüssigkeit mehr erzielen. Trotzdem enthält dieselbe, wie man sich mittelst Schwefelsäure leicht überzeugen kann, beträchtliche Mengen von Barium. Beim Eindampfen scheidet sich, gleichviel ob sich Barythydrat oder Carbonat in Lösung befindet, stets nur reines Glycocoll aus, welches, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure kaum mehr eine Trübung giebt und nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein erhalten werden kann. Man dürfte annehmen, dass die zugesetzten Bariumverbindungen wenigstens in Lösung mit Amidoessigsäure Salze lieferten, wenn nicht eine solche Lösung, sobald man sie mit Alkohol versetzt, Gemische von Bariumverbindungen und Glycocoll fallen liesse, deren Verhältnisse sehr schwankend sind, und keinen Schluss auf die Existenz von Glycocoll-Barium, oder etwa einer Ver-

[1]) Horsford: Das. 60, 33.

bindung von Glycocoll mit kohlensaurem Baryt in wässriger Lösung gestatten. Nach einmaligem Umkrystallisiren eines derartigen, mit Alkohol ausgefällten Produktes aus Wasser scheidet sich nahezu reines Glycocoll aus.

I. Versuch. 0,6655 Grm. eines mit Alkohol ausgefällten, über Schwefelsäure getrockneten Produktes verloren beim Erhitzen über 100° nur 0,0012 Grm.; der Körper enthielt demnach kein Krystallwasser.

1,9255 Grm. des wasserfreien Produktes gaben 0,8563 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,5035 Grm. Ba oder **26,15** % Ba.

II. Versuch. 1,8548 Grm. eines zweiten, durch Alkohol ausgefällten Körpers, welcher ebenfalls wasserfrei war, gaben 0,7845 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4613 Grm. Ba oder **24,86** % Ba.

III. Versuch. 1,4492 Grm. des sub I. bestimmten Produktes nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gaben nur noch 0,0055 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,003233 Grm. Ba oder **0,2231** % Ba.

Der wasserfreie amidoessigsaure Baryt:

$$(CH_2 NH_2 COO)_2 Ba$$

enthält aber **48,07** % Ba, eine wasserfreie Verbindung von kohlensaurem Baryt mit Amidoessigsäure: $(CH_2 NH_2 COOH)_2 . CO_3 Ba$: **39,49** % Ba.

Der 26,15 % Barium enthaltende Körper wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Thalliumoxydul so lange versetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr abgeschieden wurde. Da beim Eindampfen metallisches Thallium reducirt worden war, so wurde Alkohol zugesetzt, worauf sich reichliche Mengen eines weissen, krystallisirten Körpers ausschieden. Derselbe war aber nicht homogen und ergab nur 5,44 % Thallium, während das amidoessigsaure Thallium 73,28 % enthalten soll.

1,2015 Grm. des wasserfreien Körpers gaben 0,1060 Grm. TlJ, entsprechend 0,0654 Grm. Tl oder 5,445 % Tl.

Nach diesen Ergebnissen, dass sich Amidoessigsäure in wässriger Lösung mit starken Basen nicht zu Salzen vereinigt, gelang es mit Leichtigkeit, Glycocoll in grossen Mengen und von ausserordentlicher Reinheit und Schönheit der Formen darzustellen.

Während Hippursäure sich durch Kochen mit nur mässig concentrirter Salzsäure schon in kurzer Zeit vollständig zer-

setzt, wird von der sonst viel energischer wirkenden Schwefelsäure, wenn diese ziemlich verdünnt ist — 1 Thl. gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure auf 6 Thle. Wasser —, selbst nach 24 Stunden fortgesetztem Kochen nur etwa der vierte Theil der Hippursäure zerlegt. Man muss die Schwefelsäure daher in ziemlich concentrirtem Zustande anwenden. Am besten eignet sich eine solche, welche durch Vermischen von einem Theil Schwefelsäurehydrat mit zwei Theilen Wasser hergestellt ist. Man muss ferner Sorge tragen, eine genügende Menge Flüssigkeit anzuwenden, damit sich die Hippursäure darin beim Erhitzen vollständig lösen kann. Um ein Kilogramm Hippursäure zu zersetzen, sind nahezu 4 Kgrm. verdünnter Säure erforderlich. Die nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigte Hippursäure wird damit 10 bis 12 Stdn. lang in einem grossen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Bis zu 1250 Grm. Hippursäure wurden in einer Operation verarbeitet. Die Benzoësäure erscheint nach einigem Kochen in geschmolzenem Zustande als dunkler gefärbte Schicht auf der Oberfläche der wasserhellen, schwefelsauren Lösung. Man nimmt nach der angegebenen Zeit den Kolben vom Feuer und giesst den Inhalt sofort in eine grosse Schale vorsichtig aus, wobei durch die von der plötzlich erstarrenden Benzoësäure ausgegebene Wärme die ganze Menge der Flüssigkeit plötzlich in heftiges Sieden geräth. Nach 24stündigem Erkalten filtrirt man die Lösung von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab, zerkleinert die letztere, presst sie über Glaswolle vollends ab und wäscht sie einige Male mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird eingedampft und mit Aether zwei bis drei Mal geschüttelt, um die letzten Spuren von Benzoësäure zu entfernen. Letztere erhält man als reines, werthvolles Nebenprodukt in berechneter Menge. Die Lösung des schwefelsauren Glycocolls wird sehr verdünnt, und am besten mit eisenfreiem Barythydrat oder Carbonat möglichst genau neutralisirt. Je eisenfreier die Bariumverbindung ist, desto weniger erscheinen die Mutterlaugen nach dem Concentriren der Glycocolllösungen roth gefärbt. Man lässt die grosse Menge von schwefelsaurem Baryt sich zu Boden setzen, giesst die klare Lösung ab und decantirt den

Niederschlag noch einige Male mit kochendem Wasser. Dann wird er abgepresst und noch wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen, um möglichst wenig Glycocoll zu verlieren. Das Filtrat wird concentrirt, und für den Fall, dass man von dem Neutralisationsmittel einen grossen Ueberschuss zugesetzt hat, wird durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung und Kochen noch ein Theil des Bariums als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen. Weitaus der grösste Theil bleibt allerdings, wie schon oben bemerkt, in Lösung. Nach nochmaligem Filtriren der wieder concentrirten Flüssigkeit scheidet sich reine Amidoessigsäure bei weiterem Eindampfen in grossen, wasserhellen Krystallen ab. — In Ermangelung von Barythydrat oder Carbonat kann man das schwefelsaure Glycocoll auch recht gut mit gewöhnlicher Schlemmkreide neutralisiren. Man wäscht den schwefelsauren Kalk mit kochendem Wasser sorgfältig aus und versetzt das Filtrat mit wenig Barythydrat, um die Schwefelsäure des in Lösung gegangenen Gypses zu binden. Dann leitet man Kohlensäure ein, kocht, filtrirt ab und kann nun noch so lange reine Oxalsäure zufügen, bis kein oxalsaurer Kalk mehr gefällt wird. Aus dem Filtrat erhält man ebenfalls sehr reines Glycocoll. — Die Lösung wird zweckmässig jedesmal so lange eingedampft, bis sich Krystalle an der Oberfläche schon in der Wärme auszuscheiden beginnen, und dann 24 Stunden langsam erkalten gelassen. Der Boden und die Wände der Schale sind dann mit dicken Krystallkrusten bedeckt. Man giesst die Mutterlauge ab und lässt von Neuem so oft auskrystallisiren, als noch Glycocoll ausgeschieden wird. Erst in den allerletzten Portionen, bei Anwendung von gewöhnlicher Schlemmkreide allerdings schon früher, erscheint die Amidoessigsäure gelb gefärbt. Man muss die zuletzt erhaltenen Mengen dann noch einmal umkrystallisiren. Der Rest der Mutterlauge bildet einen rothen Syrup, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure noch beträchtliche Mengen von Baryt- resp. Kalksalz ausscheidet. Bei Anwendung reiner Materialien liefert dieses Verfahren bis zu 90 Procent der berechneten Ausbeute an chemisch reinem Glycocoll.

0,2164 Grm. bei 120° getrocknetes Glycocoll gaben, mit CuO verbrannt, bei 13,2° und 763 Mm. 34,2 Ccm. N, entsprechend 0,04057 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2811 Grm. bei 120° getrocknetes Glycocoll gaben, mit CuO verbrannt, 0,3313 Grm. CO_2 und 0,1720 Grm. H_2O, entsprechend 0,09035 Grm. C und 0,0191 Grm. H.

		Berechnet.		Gefunden.
C_2	= 24	32,00 %	C	32,14
H_5	= 5	6,67 „	H	6,79
N	= 14	18,67 „	N	18,75
O_2	= 32	42,66 „	O	rest. 42,32
	75	100,00		100,00

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Amidoessigsäure.

Das nach dieser Methode dargestellte Glycocoll zeichnet sich durch besonders schön ausgebildete Krystallformen aus. — Dampft man eine Lösung von Glycocoll in Wasser bis zu dem Punkte ein, wo die Krystallisation in der Wärme an der Oberfläche beginnt, mischt hierauf so viel Wasser zu, als etwa einem Achtel des ganzen Volumens Flüssigkeit entspricht, und lässt möglichst langsam erkalten, so findet sich nach 24 Stunden der Boden der Schale mit farblosen, meist einzeln liegenden Krystallen bedeckt, welche nach wenigen Tagen eine Länge und Breite von oft mehreren Centimetern erreichen. Nach den Messungen, welche Schabus[1]) und Keferstein[2]) an Glycocollkrystallen anstellten, gehören die Formen dem monoklinen System an.

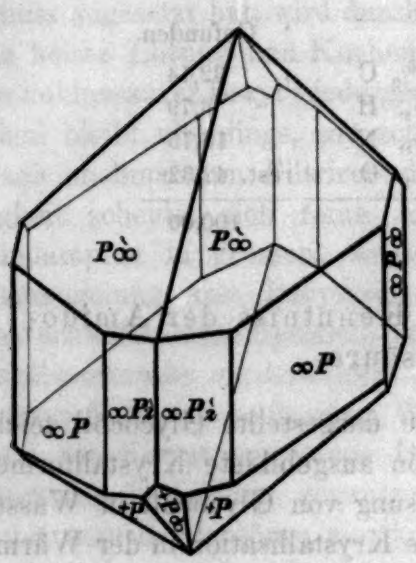
Der Typus der von mir dargestellten Krystalle ist gewöhnlich kurz, seltener lang säulenförmig. Die auf S. 156 abgebildete Figur vereinigt bis auf zahlreiche Prismenflächen, alle Flächen, welche daran beobachtet wurden. Prismenflächen treten zuweilen in solcher Menge auf, dass ihre

[1]) Schabus: Jahresber. d. Chem. **1854**, S. 676; Preisschrift: Bestimmung von Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte von J. Schabus. Wien 1855.

[2]) Keferstein: Pogg. Ann. **99**, 275.

Zone abgerundet und zartgestreift erscheint. Man findet ausnahmslos Andeutungen von +P, meistens nur in Gestalt einer undeutlichen Abrundung hinten oben und vorne unten. Sind aber diese positiven Pyramidenflächen besser ausgebildet, so beobachtet man, dass ihre Polkante noch durch eine kleine Fläche abgestumpft ist, welche als $+P\dot{\infty}$, nicht als oP gedeutet werden muss, da die letzterem entsprechende Spaltbarkeit in einer der kleinen Fläche entgegengesetzten Richtung verläuft. Dieses Orthodoma liegt mit den positiven Pyramidenflächen nicht in einer Zone, sondern ist steiler als jene. Im Gegensatz zu diesen, meist nur undeutlich wahrnehmbaren Flächen, sind diejenigen des Klinodomas stets scharf und vorwiegend ausgebildet und zeigen ausgezeichneten Glasglanz.

Fig. 1.



Die Krystalle des Glycocolls sind nicht nur nach $\infty P\dot{\infty}$ sondern auch nach oP und $\infty P\dot{\infty}$, wenn auch nicht in dem Maasse vollkommen, wie nach der ersteren Richtung, deutlich spaltbar, so dass es ohne besondere Schwierigkeit gelingt, aus einem grösseren Krystalle ein von den drei Pinakoïden begrenztes Spaltungsstück herzustellen. Spaltungsstücke nach oP zeigen Fettglanz, solche nach der Symmetrieebene lebhaften Glasglanz. Die Spaltungsfläche nach $\infty P\dot{\infty}$ sieht etwas rissig aus und zeigt unter der Loupe Streifung entsprechend $\infty P\dot{\infty}$, der Richtung der vollkommensten Spaltbarkeit. Der Eigenthümlichkeit so mancher krystallisirter Körper aus dem Mineralreiche, dass selbst vollkommene Spaltungsrichtungen als selbstständige Flächen niemals, oder nur selten auftreten, entsprechen auch

die Krystalle der Amidoessigsäure. An 23 Individuen war von den 3 Pinakoïden nur einmal $\infty P\bar{\infty}$ als feine Linie ausgebildet. oP, welches Keferstein einmal als kleine, rauhe Fläche beobachtet hat, und $\infty P\bar{\infty}$ wurden niemals angetroffen.

Durch geringe Beimengungen von anorganischen Körpern wird der Habitus der Glycocollkrystalle ausserordentlich verändert. So bringen Spuren von Natron- oder Thalliumoxydulhydrat stets dieselbe, sehr gleichmässig ausgebildete Krystallform hervor, welche einem Rhomboëder — von den ungefähren Dimensionen des Calcit-Spaltungsrhomboëders — täuschend ähnlich erscheint. Ein kleiner Zusatz von Barythydrat oder kohlensaurem Baryt dagegen prägt den Krystallen einen vorwiegend langsäulenförmigen Typus auf, welcher so weit geht, dass fast zwei Zoll lange und dabei nur liniendicke, von einem Punkt aus divergirende Nadeln beobachtet werden können.

Dem von den oben genannten Forschern durch Messungen, festgestellten monosymmetrischen Charakter des Glycocolls entspricht auch das optische Verhalten der Krystalle. — Eine concentrirte Lösung von Amidoessigsäure dreht die Polarisationsebene nicht.

Ueber den Schmelzpunkt des Glycocolls finden sich selbst in den neuesten Lehrbüchern unrichtige Angaben. Ein Spaltungsstückchen reinsten Glycocolls bräunt sich im Schmelzröhrchen erst bei 228° und schmilzt zwischen 232° und 236° unter Gasentwicklung mit dunkler Purpurfarbe. Nach älteren Angaben[1]) schmilzt Glycocoll unter geringer Bräunung bei 170° und wird bei 190°[2]) theilweise verkohlt. Nach v. Gorup-Besanez[3]) schmilzt es bei 178° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Nach Beilstein[4]) schmilzt es zwischen 170° und 178° unter Zersetzung. Diese

[1]) Kolbe-von Meyer: Ausführl. Lehrbuch der organ. Chemie **1880**, S. 625.

[2]) Kolbe: Ausführl. Lehrbuch d. organ. Chem. **1854**, I, S. 664.

[3]) v. Gorup-Besanez: Lehrb. d. organ. Chem. **1876**, S. 221.

[4]) Beilstein: Handb. d. organ. Chem. **1881**, S. 290.

Zahlen beweisen, wie wenig reines Glycocoll die Chemiker früher in Händen gehabt haben.

Das specifische Gewicht der Amidoessigsäure beträgt **1,1607** als Mittel von 3 Bestimmungen.

Das Glycocoll sollte als Amidosäure die Rolle einer Säure und einer Base spielen können. Der basische Charakter ist aber vorwiegend stärker als der saure. Es vereinigt sich ausserordentlich leicht mit Säuren zu gut krystallisirenden Körpern und liefert ebenso mit Salzen der stärkeren Säuren wohl characterisirte Doppelverbindungen. Von den Salzen, welche das Glycocoll durch Vereinigung mit Schwermetallen liefert, ist das des Bleis[1)3)4)5)], Cadmiums[2)], Kupfers[1)3)5)], Silbers[1)4)6)], Quecksilbers[2)], Zinks[2)] und Palladiums[7)] beschrieben worden. Von denjenigen der Alkalien und alkalischen Erden dagegen sind bis heute nur das Barium-[1)] und Kaliumsalz[1)] und zwar von Horsford, welchem wir die erste Kenntniss fast aller überhaupt dargestellten Verbindungen des Glycocolls mit Säuren, Basen und Salzen verdanken, in seiner umfangreichen Arbeit[1)]: „Ueber Glycocoll (Leimzucker) und einige seiner Zersetzungsprodukte" erwähnt worden, ohne jedoch einer Analyse unterworfen worden zu sein. Amidoessigsaurer Baryt scheidet sich nach seinen Angaben, wenn man Glycocoll mit Barythydrat zusammenreibt und den halb flüssig gewordenen Brei mit Wasser verdünnt, beim Stehen nach einiger Zeit aus dieser Lösung aus. Das entsprechende Kaliumsalz entsteht durch Auflösen von Glycocoll in verdünnter Kalilauge und krystallisirt nach dem Eindampfen in kleinen, zerfliesslichen Nadeln. Horsford constatirte nur, dass diese Verbindungen neben Glycocoll Barium resp. Kalium enthielten. Dieser Mangel an Belegen für die Existenz des amidoessigsauren

---

[1)] Horsford: Ann. Chem. Pharm. **60**, 1 u. f.
[2)] Dessaignes: Das. **82**, 235; Ann. Phys. Chim. [3] **34**, 143.
[3)] Mulder: Dies. Journ. **16**, 290; Ann. Chem. Pharm. **28**, 79.
[4)] Heintz: Ann. Chem. Pharm. **145**, 214.
[5)] Boussignault: Compt. rend. **7**, 498; Ann. Chem. Pharm. **28**, 80.
[6)] Kraut: Ann. Chem. Pharm. **182**, 172.
[7)] Drechsel: Dies. Journ. [2] **20**, 475.

Baryts resp. Kalis war die Veranlassung, auf Grund der bei der Darstellung des Glycocolls beobachteten Thatsachen von neuem durch Versuche zu ermitteln, ob die Amidoessigsäure wirklich nicht im Stande sei, ein Salz mit einer starken Base zu bilden.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde eine heisse, concentrirte Lösung von Glycocoll in Wasser mit Barythydrat längere Zeit digerirt und hierauf einige Wochen sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit hatten sich feine Nadeln ausgeschieden, welche, nachdem die Flüssigkeit noch länger stehen geblieben und fast zur Trockne verdunstet war, einen harten, zusammenhängenden Krystallkuchen bildeten. Derselbe enthielt reichliche Mengen von Barium, hinterliess aber, nachdem er abgewaschen und in Wasser gelöst worden war, ein weisses, krystallinisches Pulver, welches beim Behandeln mit Salzsäure stark aufbrauste, und aus kohlensaurem Baryt — gebildet durch Aufnahme von Kohlensäure bei langem Stehen an der Luft — mit kaum wahrnehmbaren Spuren von organischer Substanz bestand. Die von diesem Rückstande abfiltrirte, alkalisch reagirende Lösung wurde stark eingedampft und liess beim Erkalten lange, weisse Nadeln auskrystallisiren, welche von der Mutterlauge getrennt und abgewaschen wurden. Die Lösung derselben in Wasser reagirte neutral, schmeckte rein süss und gab auf Zusatz von Schwefelsäure nur noch eine äusserst schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt. Die Krystalle bestanden also aus fast reinem Glycocoll. Die Mutterlauge derselben, welche mit Schwefelsäure einen dichten Niederschlag lieferte, wurde von Neuem bis auf wenige Tropfen concentrirt, liess aber auch dann fast bariumfreies Glycocoll auskrystallisiren.

Unter den denkbar günstigsten Bedingungen für das Entstehen des amidoessigsauren Baryts wurde noch ein Versuch angestellt derart, dass äquivalente Mengen von fein gepulvertem Glycocoll und wasserhaltigem Barythydrat nach Horsford's Angabe[1]) zusammengerieben wurden. Die

[1]) Horsford: Ann. Chem. Pharm. **60**, 33.

trockne Masse wird nach wenigen Augenblicken unter ziemlich starker Abkühlung derartig flüssig, dass man sie mit Leichtigkeit filtriren kann. Auf dem Filter blieben nur Spuren von kohlensaurem Baryt zurück. Das wasserhelle Filtrat wurde sofort über Schwefelsäure in ein Vacuum gebracht und zwei Wochen sich selbst überlassen, worauf dasselbe zu einem farblosen, klebrigen Harz erstarrt war, ohne irgend welche Krystalle auszuscheiden. Dieses Harz wurde in kaltem Wasser gelöst und wieder in's Vacuum gebracht. Nach drei Wochen war die Masse auf's Neue fast vollkommen zur Trockne eingedunstet, ohne auch nur eine Spur krystallinischer Structur zu zeigen. Also auch auf diesem Wege lässt sich kein Bariumsalz der Amidoessigsäure gewinnen.

Ferner wurde eine concentrirte Lösung von Glycocoll in Wasser mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, und einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, worauf sich prachtvolle, den Dimensionen des Calcitrhomboëders ähnliche Krystalle ausschieden. Dieselben schmeckten nach dem Abwaschen rein süss und verflüchtigten sich auf dem Platinblech, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen, bestanden demnach aus reiner Amidoessigsäure. Aus der stark eingedampften Mutterlauge schieden sich nochmals ähnliche Krystalle von fast reinem Glycocoll aus, während die nunmehr von organischen Substanzen nahezu befreite Mutterlauge alles Natron enthielt. — Also auch mit Natrium vereinigt sich Glycocoll nicht zu einem Salze.

Eben so wenig gelang es, das Thalliumsalz der Amidoessigsäure darzustellen, dessen Existenz man gemäss der eigenthümlichen Stellung, welche das Thallium unter den Elementen einnimmt, wohl hätte erwarten dürfen.

Reines Thalliumoxydulhydrat wurde durch Auflösen von dünn gewalztem Thalliumblech in Wasser unter Zuleiten von kohlensäurefreier Luft hergestellt, und äquivalente Mengen von diesem Salz und von Glycocoll in wässriger Lösung allmählich eingedampft. Dabei schied sich ein körnig krystallinischer Niederschlag aus, welcher jedoch nur 41,5 % Thallium enthielt,

1,8216 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 1,228 Grm. TlJ, entsprechend 0,7577 Grm. Tl oder 41,59 % Tl,

während dem wasserfreien amidoessigsauren Thallium 73,28 % Tl zukommen, und welcher nach dem Umkrystallisiren wieder fast reines Glycocoll ausschied. Da beim Eindampfen etwas metallisches Thallium reducirt worden war, so wurde eine frisch bereitete Lösung, welche gleiche Aequivalente von Glycocoll und Thalliumoxydulhydrat enthielt, mehrere Monate im Vacuum über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit fast vollkommen verdunstet, und prachtvolle, durchsichtige, etwa erbsengrosse Krystalle hatten sich in der schon bei den Untersuchungen über die Natriumverbindung der Amidoessigsäure erwähnten Rhomboëderform ausgeschieden. Sie lösten sich leicht in Wasser und reagirten, wie auch das constant zusammengesetzte Zink- und Silbersalz des Glycocolls, alkalisch, gaben aber mit Jodkalium in wässriger Lösung nur einen verhältnissmässig sehr geringen Niederschlag von Thalliumjodür. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass der Körper aus fast reinem Glycocoll bestand:

1,6750 Grm. der abgewaschenen und über SO_4H_2 getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen nur 0,0023 Grm.; der Körper enthielt demnach kein Krystallwasser.

0,6565 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 763 Mm. 102,3 Ccm. N, entsprechend 0,1209 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf C_2H_4NOTl:				Gefunden.	Berechnet auf $C_2H_5NO_2$:				Gef.
C_2 = 24	8,66 %	C		—	C_2 = 24	32,00 %	C		—
H_4 = 4	1,45 „	H		—	H_5 = 5	6,67 „	H		—
N = 14	5,05 „	N		18,41	N = 14	18,66 „	N		18,41
O_2 = 32	11,56 „	O		—	O_2 = 32	42,67 „	O		—
Tl = 202,7	73,28 „	Tl		—					
276,7	100,00				75	100,00			

Dass aus Lösungen von starken Basen, auch von Thalliumoxydulhydrat, in wässriger Amidoessigsäure durch Alkohol eben so wenig Salze von constanter Zusammensetzung ausgefällt werden, geht schon aus den auf S. 151 und 152 beschriebenen Versuchen hervor.

Interessant ist ferner noch das Verhalten des Zinkoxyds zur Amidoessigsäure. Dieses geht damit in der That eine constante, normale Verbindung: $\left.\begin{matrix}CH_2NH_2COO\\CH_2NH_2COO\end{matrix}\right\rangle Zn + H_2O$ [1]) ein. Dieses Salz zerfällt aber schon auf Zusatz von Wasser leicht wieder in Zinkoxyd und Glycocoll. Bringt man eine Probe davon in ein Reagensröhrchen und fügt einige Tropfen kaltes Wasser hinzu, so löst sich das Salz vollkommen klar auf. Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so wird zwischen 65° und 70° plötzlich eine bedeutende Menge Zinkoxyd ausgeschieden. Ein wenig freies Glycocoll zu der milchigen Flüssigkeit gesetzt, bewirkt, dass sich das Zinkoxyd alsbald wieder auflöst. Ebenso trübt sich eine klare Lösung von Glycocoll-Zink nicht im mindesten, selbst nicht bei anhaltendem Kochen, wenn man vorher ein kleines Körnchen freier Amidoessigsäure zugesetzt hat. Filtrirt man das ausgeschiedene Zinkoxyd ab, so wird das Filtrat durch lange fortgesetztes Erhitzen nicht mehr getrübt. Kohlensaures Natron bringt keinen Niederschlag unmittelbar darin hervor, selbst nicht, wenn man Salzsäure zugefügt hat, wohl aber, wenn man längere Zeit damit kocht. Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die klare, neutrale Lösung, so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag von Schwefelzink. Ein Theil des amidoessigsauren Zinks bleibt also beim Kochen mit Wasser unverändert, oder, was nach der Neigung des Glycocolls, Doppelsalze zu bilden, noch wahrscheinlicher ist, das zuerst frei werdende Glycocoll verbindet sich mit dem noch übrigen, unversehrten Zinksalz und verleiht diesem dadurch Beständigkeit genug, um nicht mehr durch Kochen mit Wasser zersetzt zu werden:

$$2\left.\begin{matrix}CH_2NH_2COO\\CH_2NH_2COO\end{matrix}\right\rangle Zn + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_2NH_2COO\\CH_2NH_2COO\end{matrix}\right\rangle Zn \,.\, (CH_2NH_2COOH)_2 + ZnO.$$

Ebenso wie durch Wasser wird auch durch Erhitzen des amidoessigsauren Zinks mit einer Lösung von kohlensaurem

[1]) Von Dessaignes zuerst dargestellt: Ann. Chem. Pharm. 82, 236.

Natron nur ein Theil des Metalls als kohlensaures Zink ausgefällt. Bei drei derartigen Versuchen, zum Zwecke der analytischen Bestimmung des Zinks, wurden um 2 % schwankende Resultate gefunden; und zwar liessen dieselben auf eine Verbindung schliessen, bestehend aus einem Molekül der freien Säure mit einem Molekül ihres Zinksalzes: $\frac{CH_2NH_2COO}{CH_2NH_2COO}>Zn + CH_2NH_2COOH$, da gerade $^2/_3$ des in Wirklichkeit im Glycocoll-Zink enthaltenen Metalles durch Kochen mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden.

Angewandt: (bei 100° getr.)	Gefunden:			Berechnet auf $(CH_2NH_2COO)_2Zn + C_2H_5NO_2$
Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.
1,9756	0,5387 ZnO	0,4323 Zn	21,89 Zn	22,57 Zn
1,4529	0,4010 „	0,3218 „	22,14 „	22,57 „
1,0417	0,2612 Zn	0,2095 „	20,12 „	22,57 „

Die scheinbar vollkommen ausgefällte Flüssigkeit trübte sich selbst nach längerem Kochen nicht mehr, dagegen brachte Schwefelwasserstoff sofort einen reichlichen Niederschlag von Schwefelzink darin hervor. Dass aber dem amidoessigsauren Zink in der That die Zusammensetzung: $\frac{CH_2NH_2COO}{CH_2NH_2COO}>Zn + H_2O$ [1]) zukommt, wurde dadurch bewiesen, dass, als eine neue Menge des Salzes mehrmals mit concentrirter Salpetersäure zur Trockne verdampft und in der angesäuerten, wässrigen Lösung des Rückstandes das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt worden war, die auf obige Zusammensetzung berechnete Menge an Metall erhalten wurde.

Mit Leichtigkeit verbindet sich die Amidoessigsäure mit eigentlichen Schwermetallen; und zwar enthalten die bis jetzt bekannt gewordenen, hierhin gehörigen Salze des Glycocolls (s. S. 158) fast ausnahmslos solche Metalle, welche zu-

[1]) Alle bis heute untersuchten Salze der Amidoessigsäure krystallisiren, mit Ausnahme des Silbersalzes und des neuerdings von Drechsel (dies. Journ. [2] **20**, 475) dargestellten Palladiumsalzes, mit 1 Mol. Krystallwasser.

gleich fähig sind, Wasserstoffatome des Ammoniaks zu ersetzen. Man hat daher schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Metalle im Glycocoll nicht Hydroxyl-, sondern Amid-Wasserstoff vertreten, und dass die dadurch entstehenden Körper nach Art der Metallamine constituirt seien. Diese Ansicht wird durch die im Vorigen beschriebenen Versuche, welche darlegen, dass Metalle der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht fähig sind, ein Wasserstoffatom der Amidoessigsäure zu ersetzen, wesentlich unterstützt.

Für die einfache Erklärung der Synthese der Hippursäure aus einem amidoessigsauren Salz und Chlorbenzoyl ist die Auffassung, dass gerade ein Amidwasserstoffatom in den Glycocollsalzen durch das betreffende Metall ersetzt ist, von grosser Bedeutung, da wir im entgegengesetzten Falle gezwungen sein würden, eine Umlagerung des Radicals der Benzoësäure anzunehmen. Die später zu erörternde, ganz analoge Bildungsweise einer Hippurylamidoessigsäure bedarf obiger Annahme in Bezug auf die Constitution der amidoessigsauren Salze fast noch mehr, denn die Hypothese, dass das weniger einfach zusammengesetzte Radical der Hippursäure, welches in jener Säure ein Amidwasserstoffatom vertritt, erst auf dem Wege der Umlagerung an seine Stelle gelangt, dürfte noch gezwungener erscheinen, als diejenige, welche zur Erklärung des analogen Vorganges bei der synthetischen Darstellung der Hippursäure erforderlich ist.

Verfahren zur Gewinnung von reinem amidoessigsaurem Silber.

Dessaignes[1]) hat sich bei Versuchen, Hippursäure synthetisch darzustellen, des Zinksalzes der Amidoessigsäure bedient. Indessen ist die Anwendung dieses Salzes, abgesehen davon, dass es im wasserfreien Zustande etwas hygroskopisch ist, wegen der ausserordentlichen Löslichkeit des Chlorzinks in Wasser und Alkohol, wenig geeignet. Da das Thalliumsalz des Glycocolls nicht dargestellt werden konnte,

[1]) Dessaignes: a. a. O.

so wurde nach einer zweckmässigen Methode gesucht, um grössere Mengen des wasserfrei krystallisirenden amidoessigsauren Silbers darzustellen. Heintz[1]) hat bereits auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, welche sich der Bereitung dieses Salzes entgegenstellen, Kraut[2]) hat später ein äusserst einfaches Verfahren ermittelt, um ein Silbersalz zu gewinnen, welches daneben 1—2 % freien Silbers enthält. Da dieser Ueberschuss aber leicht noch etwas grösser ist, — das Salz hinterliess beim Glühen 62 und 63,4 % Ag in zwei Versuchen, statt 59,3 % Ag — so wurde das ältere Verfahren von Heintz wieder aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass nach Digeriren von Silberoxyd mit einer möglichst concentrirten, wässrigen Glycocolllösung im Ueberschuss, aus dem Filtrat sich allerdings nur eine sehr geringe Menge Silbersalz ausscheidet, während nach weiterem Eindampfen freie Amidoessigsäure auskrystallisirt, dass man aber aus der von dem auskrystallisirten Silbersalz abgegossenen Lösung durch wiederholtes Digeriren mit dem schon benutzten, überschüssigen Silberoxyd so lange neue Mengen von Glycocollsilber gewinnen kann, bis der Rest des noch nicht verbrauchten Silberoxyds vollständig zu Silber reducirt ist. Von dem noch unverändert gebliebenen Glycocoll erhält man nach dem Ausfällen des in Lösung befindlichen Silbers mit Schwefelwasserstoff fast 75 % zurück; nur etwa der vierte Theil geht durch Oxydation verloren.

Praktisch sind diese Erfahrungen in folgender Weise benutzt:

38 Grm. frisch gefälltes Silberoxyd werden in einer Schale mit einer concentrirten, wässrigen Glycocolllösung, welche 100 Grm. Amidoessigsäure enthält, übergossen, und die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine Zeit lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird durch ein Dampffilter vorsichtig in eine Krystallisirschale abgegossen, so dass das Silberoxyd möglichst zurückbleibt, und das Filtrat eine Stunde,

---

[1]) Heintz: Ann. Chem. Pharm. **145**, 214.
[2]) Kraut: Das. **182**, 172.

von kaltem Wasser umgeben, im Dunkeln abgekühlt. Nach dieser Zeit finden sich die Wände und der Boden der Schale mit einer Schicht kleiner Kryställchen von reinem Glycocollsilber bedeckt. Man giesst hierauf die Lösung in die Schale, welche das Silberoxyd enthält, zurück, wäscht das fest haftende Silbersalz dreimal mit kaltem Wasser ab und trocknet dasselbe erst langsam in der Schale auf dem Wasserbade, dann, nachdem man es herausgeschabt hat, bei 70° vollends. Die Krystallisirschale wird sofort zur Aufnahme neuer Mengen von Filtraten benutzt. Diesen Process wiederholt man unter Beibehaltung eines möglichst gleichen Volumens Flüssigkeit so oft, bis die Mengen an ausgeschiedenem Silbersalz, welche jedesmal nur 8—10 Grm. betragen, merklich abnehmen. Ist dieser Punkt, den man schon daran erkennen kann, dass sich kein Salz mehr in der Wärme, sofort nach dem Filtriren, ausscheidet, erreicht, so werden noch 38 Grm. Silberoxyd hinzugefügt, so dass im Ganzen zwei Aequivalente Glycocoll auf ein Aequivalent Silberoxyd zur Reaction gelangen — ein Verhältniss, welches für eine reichliche Ausbeute besonders günstig ist. Man wiederholt nun die Operationen, bis auch dieses Silberoxyd völlig aufgebraucht resp. zu Silber, welches als metallisch glänzender Spiegel den Boden der Schale und die Oberfläche der Flüssigkeit überzieht, reducirt ist. Setzt man von vorn herein zwei oder drei Portionen Silberoxyd und Glycocoll an, so kann man, ohne Unterbrechung arbeitend, in verhältnissmässig kurzer Zeit eine bedeutende Menge von ganz reinem amidoessigsaurem Silber gewinnen. — Das Salz scheidet sich in kleinen, durchsichtigen, klinobasischen Krystallen aus, bei denen der prismatische Habitus gewöhnlich sehr verkürzt ist. Doch wurden auch Täfelchen von derselben Zusammensetzung bis zu 8 Mm. Länge und 2 Mm. Breite erhalten. Am Lichte werden die Krystalle schnell grau und undurchsichtig. Eine Durchschnittsbestimmung des Silbergehaltes von 129 Grm. pulverisirtem und bei 70° getrocknetem amidoessigsaurem Silber ergab 59,30 % Ag (I); eine solche von 380 Grm. 58,83 % Ag (II), statt der berechneten Menge von 59,33 % Ag. Die oben beschriebenen, von den übrigen Krystallen

mechanisch getrennten, länglichen Blättchen hinterliessen beim Glühen 59,50 % Silber (III).

I. 0,9735 Grm. bei 70° getrocknetes Salz hinterliessen geglüht 0,5772 Grm. Ag = 59,30 % Ag; berechnet 59,33 %.

II. 1,4105 Grm. bei 70° getrocknetes Salz hinterliessen geglüht 0,8296 Grm. Ag = 58,83 % Ag; berechnet 59,33 %.

III. 0,0600 Grm. der bei 70° getrockneten Täfelchen hinterliessen geglüht 0,0357 Grm. = 59,50 % Ag; berechnet 59,33 %.

Das Silbersalz der Amidoessigsäure krystallisirt wasserfrei, ist nicht hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, lässt sich, fein pulverisirt und getrocknet, unter Ausschluss des Lichtes beliebige Zeit ohne Veränderung aufbewahren und zersetzt sich erst über 100°. Diese Eigenschaften machten es zu den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen, Hippursäure künstlich darzustellen, in hohem Grade geeignet.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber.[1])

Dessaignes[2]) hat auf drei Wegen Hippursäure synthetisch dargestellt: Erstens, indem er Glycocollzink mit Chlorbenzoyl im Rohre einschloss und auf 120° erhitzte. Zweitens, indem er beide Körper unter Luftabschluss lange Zeit sich selbst überliess. Drittens, indem er Benzoësäure und Glycocoll im zugeschmolzenen Rohre bei 160° auf einander einwirken liess.

Unter Benutzung des jedenfalls ungleich geeigneteren Silbersalzes der Amidoessigsäure gaben Versuche, bei denen jedesmal 5—6 Grm. Glycocollsilber zur Anwendung kamen, kaum Spuren einer in Aether wenig löslichen Säure. Die aus mehreren Versuchen gesammelte Menge derselben war auch zu gering, als dass sie gereinigt und als Hippursäure hätte bezeichnet werden können. Der weitaus grösste Theil des zu einem dunkel rothbraunen Harz erstarrten Röhreninhaltes besteht aus Benzoësäure. Wendet man statt des

[1]) Vergl. die vorläufige Mittheilung: „Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber", dies. Journ. [2] 24, 239.

[2]) Dessaignes: a. a. O.

Glycocollsilbers freie Amidoessigsäure an, so ist die Ausbeute noch geringer.

Der Grund für diese minimale Ausbeute ist darin zu suchen, dass bereits der grösste Theil des Glycocollsilbers zersetzt ist, ehe das erst bei 198° siedende Benzoylchlorid zur Reaction gelangt. Man durfte daher bessere Resultate erwarten, wenn es gelang, ein indifferentes Medium zu finden, durch welches der Temperaturunterschied, innerhalb dessen die beiden Componenten der Hippursäure auf einander einwirken müssen, möglichst ausgeglichen wird.

Versuche, Aether dazu zu verwenden, ergaben, dass die Temperatur dadurch zu sehr herabgedrückt wurde, indem erst nach längerer Zeit überhaupt eine schwache Einwirkung erfolgte. Besser gelangen dieselben, als ein Gemisch von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Aether mit Chlorbenzoyl und Glycocollsilber zum Sieden erhitzt wurde, wobei die Masse sich unter reichlicher Abscheidung von Chlorsilber hellgelb färbte. Am besten jedoch eignet sich reines Benzol, um die Entstehung der synthetischen Hippursäure zu vermitteln.

Versetzt man das fein zerriebene, ganz trockne Silbersalz mit einer reichlichen Menge von wasserfreiem Benzol, in welchem es fast absolut unlöslich ist, und tropft so viel Chlorbenzoyl zu, als der einfache Process zur Bildung der Hippursäure:

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + C_6H_5COCl = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH + AgCl$$

erfordert, so tritt bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald eine ziemlich energische Reaction ein, durch welche sich das Glycocollsilber gelb bis dunkelbraun färbt. Digerirt man weiter, so geräth die Flüssigkeit in ruhiges Sieden und nach einigen Stunden beginnt sich Salzsäure zu entwickeln. Unterbricht man, sobald die letztere auftritt, den Process, so findet man, dass neben Chlorsilber Benzoësäure und ein Gemisch von drei stickstoffhaltigen Säuren entstanden ist. Man verdampft das unverändert gebliebene Benzol vollends, bringt die ganze Masse auf ein Filter und wäscht dieselbe so lange mit Aether aus, als noch Benzoësäure aufgelöst wird. Die übrigen Säuren sind in der Kälte

darin fast ganz unlöslich. Die letzteren werden getrocknet, fein pulverisirt und so lange mit Wasser, oder noch besser mit 30proc. Weingeist gekocht, bis der Rückstand aus reinem Chlorsilber besteht. Man dampft den dunkelroth gefärbten, alkoholischen Auszug stark ein, neutralisirt genau mit Natronlauge und versetzt die erkaltete, sehr concentrirte Flüssigkeit alsdann mit starker Salzsäure, bis dieselbe deutlich sauer reagirt. Ist noch Benzoësäure zugegen, so bildet sich sofort, wenn dieses nicht der Fall ist, aber oft erst nach mehreren Stunden ein gelber Niederschlag, dessen Erscheinen man durch heftiges Umrühren fast momentan herbeiführen kann, wobei dann unter Erwärmung die ganze Flüssigkeit zu einem dichten, gelben Brei erstarrt. Man saugt denselben möglichst gut ab und kocht die in viel Wasser wieder gelöste Masse so lange mit Thierkohle, bis die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Das eingedampfte Filtrat setzt nach dem Erkalten weisse, Spinneneiern sehr ähnliche Kügelchen ab, welche durch eine glänzende, halbdurchsichtige Haut mit einander verbunden sind. Im trocknen Zustande bilden dieselben eine weisse, körnig sich anfühlende Masse, welche stark sauer reagirt, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem dagegen leichter löslich ist. Sie enthält kein Krystallwasser, ist nicht hygroskopisch und wird durch Kochen mit Wasser nicht nachweisbar verändert. Aus alkalischer Lösung wird der Körper durch Mineralsäuren in der Kälte unverändert wieder ausgefällt. Er schmilzt zwischen 170° und 190°, enthält kein Chlor, aber reichlich Stickstoff.

Dieses Produkt der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber ist ein Gemenge von drei stickstoffhaltigen, wohl charakterisirten Säuren, von welchen — sie mögen vor der Hand als (α)-, (β)- und (γ)-Säure unterschieden werden — die erste (α) ein, die zweite (β) zwei, die dritte (γ) drei Atome Stickstoff enthält.

I. Synthetische Hippursäure, $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$.

Die (α)-Säure, welche Dessaignes[1]) bereits auf den oben angeführten Wegen, und Jazukowitsch[2]) durch die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Benzamid gewonnen hat, ist mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure vollkommen identisch. Sie bildet den Hauptgemengtheil des Produktes der eben beschriebenen Versuche. Durch tagelang fortgesetztes Extrahiren in fein vertheiltem, trocknem Zustande mit heissem Chloroform, worin die (β)- und (γ)-Säure geradezu unlöslich sind, die Hippursäure dagegen, wenn auch sehr schwierig, gelöst wird, gewinnt man reichliche Mengen dieser Säure. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Auflösen des Rückstandes in heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in den ihr eigenthümlichen Formen chemisch rein aus.

Zwei Analysen der auf diesem Wege gewonnenen, bisher noch nicht analysirten Säure ergaben die erwartete Zusammensetzung: $C_9H_9NO_3$.

I. 0,5805 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,2854 Grm. CO_2, entsprechend 0,3505 Grm. C und 0,2712 Grm. H_2O, entsprechend 0,03013 Grm. H.

0,3521 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 27° und 748 Mm. 25,6 Ccm. N, entsprechend 0,02777 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,4786 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,0565 Grm. CO_2, entsprechend 0,2881 Grm. C, und 0,8217 Grm. H_2O, entsprechend 0,02463 Grm. H.

0,6524 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 751 Mm. 46,6 Ccm. N, entsprechend 0,0516 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_9 =	108	60,33 % C	60,39	60,22
H_9 =	9	5,03 „ H	5,19	5,15
N =	14	7,82 „ N	7,89	7,91
O_3 =	48	26,82 „ O	26,53 rest.	26,72 rest.
	179	100,00	100,00	100,00

[1]) Dessaignes: a. a. O.

[2]) Jazukowitsch: a. a. O.

Die synthetische Hippursäure besitzt genau denselben Schmelzpunkt, 187°, und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, absolutem oder verdünntem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, welche die aus dem thierischen Organismus abgeschiedene Hippursäure hat. Ihr Kalksalz enthielt ebenfalls[1]) drei Moleküle Krystallwasser:

$$\left.\begin{matrix} C_9H_8NO_3 \\ C_9H_8NO_3 \end{matrix}\right\rangle Ca + 3H_2O.$$

2,1472 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes gaben 0,2618 Grm. CaO, entsprechend 0,1869 Grm. Ca.

1,2821 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,1516 Grm. H_2O, entsprechend 11,82 % H_2O.

		Berechnet.			Gefunden.
C_{18}	=	216	48,00 %	C	—
H_{16}	=	16	3,56 „	H	—
N_2	=	28	6,22 „	N	—
O_6	=	96	21,33 „	O	—
Ca	=	40	8,89 „	Ca	8,71
$3H_2O$	=	54	12,00 „	H_2O	11,82
		450	100,00		

Durch langsames Auskrystallisiren gelang es, über 10 Cm. lange, farblose, rhombische Prismen darzustellen, welche dieselben Formen und ebenso starkes Lichtbrechungsvermögen, wie die thierische Hippursäure, aufwiesen. Die Eigenschaft der Hippursäure, selbst in geringsten Mengen bei langsamer Abkühlung aus wässrigen Lösungen oft nur in einem einzigen, das ganze Gefäss durchziehenden Prisma, oder in nur wenigen, zarten, von einem Punkt aus divergirenden, langen Nadeln zu krystallisiren, ist neben dem Schmelzpunkt für die Reinheit der Substanz besonders charakteristisch. Sie lässt wenige Milligramme Hippursäure mit grosser Sicherheit erkennen.

Gewinnung der (β)- und (γ)-Säure.

Die Menge der ausser Hippursäure entstehenden beiden Säuren ist verhältnissmässig gering, wenn man Chlorbenzoyl auf amidoessigsaures Silber im Sinne der Gleichung:

[1]) Schwarz: Ann. Chem. Pharm. **54**, 42.

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + C_6H_5COCl = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$$

einwirken lässt. Bringt man aber zwei Aequivalente Glycocollsilber mit einem Aequivalent Chlorbenzoyl zusammen und fügt erst später ein zweites Aequivalent des letzteren Körpers hinzu, so entstehen hauptsächlich die beiden anderen Säuren, Hippursäure dagegen in nur geringer Menge. Zweckmässig giesst man zunächst das Chlorbenzoyl auf das trockne Silbersalz und fügt hierauf erst Benzol hinzu, weil, wenn man das Chlorid vorher mit dem Benzol mischt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade plötzlich eine so heftige Reaction eintritt, dass der ganze Inhalt des Gefässes herausgeschleudert wird. Mehr als 35—40 Grm. Silbersalz auf einmal anzuwenden, ist aber selbst dann misslich, wenn man das Benzol erst zuletzt zufügt, da auch unter beständigem Umschütteln und sehr langsamem Erwärmen bei ungefähr 70° plötzlich eine ziemlich energische Reaction eintritt. Sobald sich die ersten Dampfbläschen in der Flüssigkeit zeigen, empfiehlt es sich daher, das Wasserbad zu entfernen, lange umzuschütteln und erst später mit dem Erwärmen vorsichtig fortzufahren.

Diese Erfahrungen wurden nun in folgender Weise angewandt, um eine leidliche Ausbeute an reiner (β)- und (γ)-Säure zu erzielen.

40 Grm. sehr fein pulverisirtes, bei 80° getrocknetes Glycocollsilber wurden in eine wenig mehr als 400 Ccm. fassende Kochflasche gebracht, 15,5 Grm. reines Benzoylchlorid (198° Siedep.) zugetröpfelt und hierauf 150—200 Ccm. über Chlorcalcium getrocknetes, reines Benzol zugefügt. Der Hals des Kölbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein kurzes, weites, gebogenes Glasrohr führt, welches wieder durch einen Gummiring derart mit einem kleinen Rückflusskühler in Verbindung gebracht wird, dass der Kochflasche nach allen Seiten hin einige freie Bewegung gestattet ist, ohne dass der hermetisch schliessende Zusammenhang mit dem Kühler gelockert werden kann. Das andere Ende des letzteren wird mit einem nach unten gebogenen Glasrohr verbunden, dessen freies Ende in einen zwei bis drei Deci-

meter hoch mit Quecksilber gefüllten Cylinder taucht. Das Quecksilber giesst man ein, wenn die erste stürmische Reaction beendet, und die Flüssigkeit in gleichmässiges Kochen gerathen ist. Namentlich in den ersten Stadien der Reaction, wo sich die Masse anfangs gelb, dann dunkel braunroth färbt, muss man den Kolben gut umschütteln, da sich sonst am Boden ein fester Kuchen bildet, wodurch verhindert wird, dass alles amidoessigsaure Silber zur Wirkung kommt. Nachdem das Chlorbenzoyl verbraucht ist, wovon man sich durch den Geruch leicht überzeugen kann, werden nochmals 15,5 Grm. von dem Chlorid zugesetzt und nun direct, da keine Spur einer heftigen Reaction jetzt mehr erfolgt, so lange auf dem Wasserbade gekocht — vom Eintritt der ersten Reaction an gerechnet, nimmt die Operation etwa zwei Stunden in Anspruch —, bis Salzsäuregas, das Quecksilber verdrängend, zu entweichen beginnt. Die Einwirkung wird erfahrungsmässig nun als beendet betrachtet, da das Produkt reichliche Mengen der beiden Säuren enthält.

Man verfährt weiterhin ganz, wie schon bei der Gewinnung der künstlichen Hippursäure ausführlich angegeben wurde, nur empfiehlt es sich, da es hier auf die letztere nicht ankommt, das mit Thierkohle gereinigte, weisse, trockne Gemenge der drei Säuren zunächst mit absolutem, heissem Alkohol zu extrahiren, in welchem die (γ)-Säure fast unlöslich ist, die (β)- und (α)-Säure dagegen ziemlich leicht löslich sind. Zur Extraction eignet sich vortrefflich der auf folg. S. abgebildete, etwas veränderte Drechsel'sche Apparat, an welchem die sonst erforderliche Verbindung der beiden Haupttheile durch Kork oder Gummi sehr einfach vermieden ist.[1])

[1]) Durch diese Abänderung (s. die Abbildung auf folg. S.) wird ausserdem die Zerbrechlichkeit des Drechsel'schen Apparates wesentlich vermindert, indem das Auseinandernehmen desselben erleichtert ist. Die Neigung der Trichterwandung zur Senkrechten darf, wenn man eine vollkommene Extraction erzielen will, nicht mehr als 35° betragen. Das untere Gefäss soll, um schnelle Abkühlung der Dämpfe zu vermeiden, keinen langen Hals haben und recht flach sein. Das Ansatzstück *c* kann zur Noth fortbleiben, und *b* dafür einfach enger gemacht werden.

Die (γ)-Säure bleibt auf dem Filter zurück. Man erkennt ihre Reinheit leicht daran, dass eine Probe der getrockneten, weissen Masse bei 220° weder schmilzt, noch auch geschwärzt wird. In dem alkoholischen Auszug befindet sich ein Gemisch von (β)- und (α)-Säure, aber noch mit (γ)-Säure verunreinigt, da letztere sich gegen das angewandte Trennungsmittel nicht absolut indifferent verhält. Man verdampft den Alkohol bis auf ein kleines Volum, lässt mehrere Tage erkalten, um eine vollständige Ausscheidung der Säuren zu erzielen, filtrirt dieselben ab, und extrahirt von Neuem mit absolutem Alkohol, wobei wieder ein Theil reiner (γ)-Säure gewonnen wird. Nachdem man diese Operation etwa dreimal wiederholt hat, enthält das alkoholische Filtrat fast nur noch (α)- und (β)-Säure. Etwas (γ)-Säure bleibt immerhin mit den beiden anderen Säuren vereinigt. Während man die erstere leicht rein erhalten kann, ist es sehr schwierig, die (β)-Säure von der Hippursäure ganz zu trennen. Man extrahirt die wieder getrockneten, fein pulverisirten Körper tagelang mit entwässertem Chloroform, wodurch reichlich Hippursäure, dagegen sehr wenig (β)-Säure gelöst wird. Die erstere gewinnt man, wie schon oben angegeben wurde, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein. Dagegen gelingt es nicht, die (β)-Säure, welche den Hauptbestandtheil der bei dem Process entstandenen Säuren ausmacht, mittelst Chloroform von den letzten Resten der Hippursäure zu befreien, indem schliesslich von beiden Säuren gleichviel in Lösung geht.

Fig. 2.

Man kann auf zwei verschiedenen Wegen, die aber beide fast gleich mühsam sind, zum Ziel gelangen; entweder, indem man die möglichst lange mit Chloroform behandelten Säuren 20—30mal aus 30proc. Weingeist umkrystallisirt, in welchem die Hippursäure etwas leichter löslich ist, oder indem man durch fractionirtes Extrahiren mit absolutem Alkohol einen Theil der (β)-Säure rein gewinnt. Das erste Drittel des alkoholischen Extractes enthält (α)- und (β)-Säure, und zwar nahezu die ganze noch vorhandene Menge der ersteren; das zweite Drittel fast reine (β)-Säure; das letzte (β)-Säure mit den Resten der (γ)-Säure. Jedoch ist auch die in der zweiten Portion enthaltene (β)-Säure nicht absolut rein; sie muss noch einige Male aus Weingeist umkrystallisirt werden.

300 Grm. amidoessigsaures Silber gaben, in acht Operationen verarbeitet, 95 Grm. stickstoffhaltige Säuren. Aus diesem Gemisch wurden 15 Grm. reine (γ)-Säure und nebenbei ungefähr eben so viel Hippursäure isolirt. Von den 55 bis 60 Grm. (β)-Säure, welche darin enthalten waren, konnten aber nur etwa 35 Grm. rein dargestellt werden. Aus den übrig bleibenden 25 Grm. wurden keine reinen Produkte mehr gewonnen.

II. Hippurylamidoessigsäure,

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH.$$

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erlitt die Säure durch stundenlanges Erhitzen auf 160° keinen Gewichtsverlust; sie enthält demnach kein Krystallwasser.

0,2468 Grm. über SO_4H_2 getrocknete Substanz verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 160° nur 0,0002 Grm.

I. 0,2599 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5353 Grm. CO_2, entsprechend 0,1460 Grm. C, und 0,1305 Grm. H_2O, entsprechend 0,0145 Grm. H.

0,4269 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 753 Mm. 46,2 Ccm. N, entsprechend 0,0509 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,4233 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,8710 Grm. CO_2, entsprechend 0,2375 Grm. C, und 0,2005 Grm. H_2O, entsprechend 0,02228 Grm. H.

0,2510 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 757,5 Mm. 26,5 Ccm. N, entsprechend 0,02988 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

III. 0,2322 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4778 Grm. CO_2, entsprechend 0,1304 Grm. C, und 0,1097 Grm. H_2O, entsprechend 0,01219 Grm. H.

0,1694 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 760,5 Mm. 17,2 Ccm. N, entsprechend 0,0205 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{11}	= 132	55,94 %	C	56,15	56,11	56,13
H_{12}	= 12	5,09 „	H	5,58	5,26	5,25
N_2	= 28	11,89 „	N	11,93	11,91	12,10
O_4	= 64	27,08 „	O	rest. 26,34	rest. 26,72	rest. 26,52
	236	100,00		100,00	100,00	100,00

Die Analysen ergaben demnach übereinstimmend die Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}N_2O_4$.[1])

Man durfte erwarten, dass diese Säure sich stärkeren Säuren gegenüber ähnlich wie die Hippursäure verhalten würde, da sie mit dieser zugleich durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber hervorgegangen war.

In der That ergab sich, dass sie wie Hippursäure beim Kochen mit Mineralsäuren, oder auch mit wässrigen Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt, dass sie dabei aber, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, zwei Moleküle Glycocoll und ein Molekül Benzoësäure liefert, während Hippursäure nur ein Molekül Wasser aufnimmt, und sich in ein Molekül Glycocoll und ein Molekül Benzoësäure spaltet.

$$\underbrace{C_9H_9NO_3}_{\text{Hippursäure.}} + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$$

$$\underbrace{C_{11}H_{12}N_2O_4}_{(\beta)\text{-Säure.}} + 2\,H_2O = 2\,CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$$

Eine kleine Menge (β)-Säure wurde zu diesem Versuche

[1]) Bei organischen Verbrennungsanalysen habe ich für Kohlenstoff fast ausnahmslos 1—1½ Zehntel Procent mehr gefunden, als die Berechnung verlangt.

etwa eine halbe Stunde lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich blättrige Krystalle ausgeschieden, welche nach ihrem bei 121° liegenden Schmelzpunkte, ihrer leichten Löslichkeit in Aether und ihrem Sublimationsvermögen mit Sicherheit als Benzoësäure erkannt wurden. Dieselben wurden abfiltrirt, gut ausgewaschen, und das Filtrat unter Vermeidung jeden Verlustes wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ausgeschiedene Benzoësäure wurde in dem ätherischen Auszug gelöst, und der letztere in einem vorher gewogenen Krystallisirschälchen im Vacuum eingedunstet und vollständig getrocknet.

Das Gewicht der gefundenen Benzoësäure stimmte mit dem für die angewandte Menge berechneten sehr nahe überein. Das in Lösung gebliebene salzsaure Glycocoll wurde mehrmals mit Wasser zur Trockne verdampft, um überschüssige Salzsäure zu entfernen, endlich wieder in wenig Wasser gelöst und mit reinem Silberoxyd zerlegt. Aus dem dabei entstandenen Chlorsilber wurde die mit Glycocoll verbunden gewesene Salzsäure, unter Annahme der einfachen Formel: $CH_2NH_2COOH.HCl$[1]) für salzsaures Glycocoll, berechnet, das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von dem gelöst gebliebenen Silberoxyd befreit, in einer gewogenen Schale zur Trockne verdampft, und der Rückstand als Glycocoll gewogen.

Von diesem Versuche konnte man, da die Zersetzung des salzsauren Glycocolls durch Silberoxyd keine völlig glatte, und namentlich längeres Digeriren in der Wärme, um die ausgeschiedenen Silberverbindungen sich vollkommen absetzen zu lassen, durchaus erforderlich ist, von vornherein für die Bestimmung des Glycocolls kein genaues Resultat erwarten. Indessen darf dasselbe, zumal da die Benzoësäure, welche bei dem beschriebenen Verfahren keiner Zersetzung unterworfen ist, genauer bestimmt werden konnte, für den Beweis, dass sich 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure bei der

[1]) Nach Horsford (a. a. O.) ist die Amidoessigsäure befähigt, mit Salzsäure mehrere Verbindungen einzugehen.

Zerlegung der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_4$ durch Kochen mit Salzsäure bilden, vollkommen genügen.

Angewandt.	Gefunden.	Berechnet.
0,447 Grm. (β)-Säure lieferten nach dem Kochen mit conc. Salzsäure:	0,2256 Grm. Benzoësäure.	0,2299 Grm.
	0,4929 Grm. AgCl, entsprech. 0,1254 Grm. Salzsäure.	0,1376 „
	0,3299 Grm. Glycocoll.	0,2836 „

Durch Kochen mit Wasser erleidet die (β)-Säure ebenso wenig wie die Hippursäure Zersetzung. Auch nachdem sie mit Wasser im Rohre eingeschlossen und auf 180° erhitzt worden war — oberhalb dieser Temperatur sprangen alle Röhren — schied sie sich aus der erkalteten Lösung unverändert wieder aus.

Wenn man dagegen (β)-Säure mit Wasser und nur so viel Salzsäure, als gerade zur Umwandlung eines der beiden in ihr enthaltenen Glycocollmoleküle in salzsaures Glycocoll verbraucht wird, im Rohre einschliesst und längere Zeit über 150° erhitzt, so zerfällt sie glatt in Hippursäure und Glycocoll unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser.

$$\underbrace{C_9H_9NO_3}_{\text{Hippursäure.}} + H_2O = C_6H_5COOH + CH_2NH_2COOH.$$

$$\underbrace{C_{11}H_{12}N_2O_4}_{(\beta)\text{-Säure.}} + H_2O = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippursäure.}} + CH_2NH_2COOH.$$

Die Lösung war nach dem Erkalten mit langen Krystallnadeln erfüllt, welche mit Leichtigkeit isolirt werden konnten. Sie schmolzen bei 186,5° und zerfielen beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll und Benzoësäure.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in zolllangen Prismen erhaltenen Körpers ergab die erwartete Zusammensetzung der Hippursäure.

0,2905 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben, mit CuO verbrannt, 0,6434 Grm. CO_2, entsprechend 0,1755 Grm. C, und 0,1355 Grm. H_2O, entsprechend 0,01505 Grm. H.

	Berechnet.			Gefunden.
C_9 =	108	60,33 %	C	60,41
H_9 =	9	5,02 „	H	5,18
N =	14	7,82 „	N	—
O_3 =	48	26,83 „	O	—
	175	100,00		

Die von der ausgeschiedenen Hippursäure abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand aus fast reinem salzsaurem Glycocoll mit kaum nachweisbaren Spuren von Benzoësäure, ein Beweis dafür, dass die Zerlegung der (β)-Säure in Hippursäure und Glycocoll unter den angeführten Umständen sehr glatt vor sich geht. Nachdem das wieder in Wasser gelöste salzsaure Glycocoll mit Silberoxyd zerlegt worden war, krystallisirte aus dem Filtrat gelb gefärbte, aber reine Amidoessigsäure aus.

0,1994 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 742 Mm. 32,8 Ccm. N, entsprech. 0,03766 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.			Gefunden.
C_2 =	24	32,00 %	C	—
H_5 =	5	6,67 „	H	—
N =	14	18,66 „	N	18,88
O_2 =	32	42,67 „	O	—
	75	100,00		

Was die Constitution der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_4$ anbelangt, so hätte man diesen Körper nach der Eigenschaft, durch Kochen mit Salzsäure in 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure gespalten zu werden, zunächst als eine Diamidoacetylbenzoësäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\CH_2NH_2CO\end{matrix}\right\}COOH$, das heisst als eine Benzoësäure, in welcher zwei Wasserstoffatome des Phenyls durch Amidoacetyl, CH_2NH_2CO, vertreten sind, ansprechen können. Wenn aber dieser Auffassungsweise schon die Entstehung der Säure aus Benzoylchlorid und einem amidoessigsauren Salz widerspricht, durch welche ja auch die analoge Auffassung der Hippursäure als Amidoacetylbenzoësäure widerlegt wird, so wird dadurch, dass Benzoylglycocoll aus dieser Säure abgespalten werden

kann, bewiesen, dass dieselbe entweder als Hippursäure betrachtet werden muss, in welcher das zweite Wasserstoffatom des Amids durch Amidoacetyl vertreten ist, oder als Amidoessigsäure, in welcher ein Wasserstoffatom des Amids durch das Radical der Hippursäure „Hippuryl“: $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO$ ersetzt worden ist.

$$\underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Amidoacetylhippursäure}} = C_{11}H_{12}N_2O_4.$$

oder:

$$\underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippurylamidoessigsäure}} = C_{11}H_{12}N_2O_4.$$

Fassen wir die Säure als Amidoacetylhippursäure auf, so haben wir eine Amidoessigsäure, in welcher beide Wasserstoffatome des Amids durch Radicale, das eine durch Benzoyl, das andere durch Amidoacetyl vertreten sind. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn wäre das zweite Wasserstoffatom des Amids im Glycocoll wirklich leicht ersetzbar, so würde bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorbenzoyl auf amidoessigsaures Silber der weitere Verlauf der Reaction sich in der Weise vollzogen haben, dass in dem zunächst gebildeten Hippursäuremolekül auch das zweite Amidwasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt worden wäre, und eine Dibenzoylamidoessigsäure, wenn auch vielleicht in nur geringen Mengen, entstände. Dieses ist aber thatsächlich nicht der Fall.

Kraut und Hartmann[1]) haben sich schon bemüht, in das Molekül der Hippursäure ein zweites Benzoësäureradical einzufügen, indem sie auf hippursaures Silber Chlorbenzoyl,

---

[1]) Kraut und Hartmann: Ann. Chem. Pharm. 133, 107. — Als Resultat wird ein braunes Harz angeführt, dessen C- und H-Gehalt annähernd auf die Formel: $CH_2\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right.\\COO(C_6H_5CO)\end{matrix}\right.$ stimmt, d. i. ein Benzoëhippursäureanhydrid (Beilstein, Handb. der organ. Chemie, S. 1154).

in absolutem Aether vertheilt, einwirken liessen. Wie viel mehr hätte man die Entstehung eines Dibenzoylglycocolls da erwarten dürfen, wo Hippursäure in statu nascendi mit Benzoylchlorid zusammentreffen musste.

Es bleibt daher nur übrig, auf Grund der beiden Spaltungsweisen der Säure, einerseits in 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure, andererseits in 1 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Hippursäure, zu folgern, dass dieselbe Benzoylamidoacetylamidoessigsäure, oder, wenn wir das Radical der Hippursäure mit „Hippuryl" bezeichnen, Hippurylamidoessigsäure ist.

Wie die Hippursäure Glycocoll ist, in welchem Benzoyl ein Wasserstoffatom des Amids vertritt, so ist die Hippurylamidoessigsäure Glycocoll, in welchem Hippuryl ein Amidwasserstoff ersetzt.

I. $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$. II. $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH$.

Benzoylglycocoll. Hippurylglycocoll.

I. $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH + H_2O = C_6H_5COOH + CH_2, NH_2.COOH$.

Benzoylglycocoll.

II. $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH + 2H_2O = C_6H_5COOH + 2CH_2NH_2COOH$.

Hippurylglycocoll

$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH + H_2O = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH + CH_2NH_2COOH$.

Benzoylglycocoll.

Die Constitution der Hippurylamidoessigsäure ist demnach derjenigen der Hippursäure analog. Dem entsprechen auch die bis jetzt untersuchten Derivate der ersteren Säure in jeder Hinsicht.

Man müsste daher auch Hippurylglycocoll erhalten können, wenn man Hippurylchlorid auf amidoessigsaures Silber

einwirken liesse. In der bei diesem Process nach Analogie der Synthese der Hippursäure entstehenden Säure würde ein Wasserstoffatom im Amid des Glycocolls durch das Radical der Hippursäure vertreten sein, das Produkt müsste also identisch, nicht isomer mit der (β)-Säure sein.

$$\underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Benzoylglycocoll.}} + AgCl.$$

$$\underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}}$$

$$= \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll.}} + AgCl.$$

Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein Chlorid der Hippursäure von der Zusammensetzung:

$$CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COCl$$

darzustellen.

H. Schwanert[1]) hat bereits vergeblich versucht, diesen Körper nach Analogie der Entstehung so zahlreicher Säurechloride durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Hippursäure zu gewinnen.

Auch durch Abänderung der Verhältnisse von Fünffach-Chlorphosphor und Hippursäure entstand, als die Schwanert'schen Versuche wiederholt wurden, niemals das eigentliche Hippurylchlorid, sondern stets ein Gemisch der beiden Chloride C_9H_8NOCl und $C_9H_5NOCl_2$.[2])

---

[1]) Schwanert: Ann. Chem. Pharm. **112**, 59.

[2]) Diese Chloride wirken ebenfalls, aber erst in höherer Temperatur, sehr energisch auf amidoessigsaures Silber ein. Sobald ich grössere Mengen des schwierig zu erhaltenden Monochlorids dargestellt haben werde, welches dem Hippurylchlorid — 1 Mol. H_2O entspricht, gedenke ich das bei dieser Reaction entstehende Produkt zu untersuchen, welches in interessanten Beziehungen zu dem Benzoyl- und Hippurylglycocoll stehen dürfte.

Die Hippurylamidoessigsäure,

$$CH_2N\begin{cases}H\\ CH_2N\begin{cases}H\\ C_6H_5CO\end{cases}CO\end{cases}COOH$$

krystallisirt, wenn man ihre wässrige Lösung sich langsam abkühlen lässt, in kleinen, durchsichtigen, farblosen, atlasglänzenden, rhombischen Täfelchen. In grösseren Mengen bilden dieselben eine weiche, sich etwas fettig anfühlende Masse von reinster, glänzend weisser Silberfarbe. Die einzelnen Krystalle sind dabei nur wenige Millimeter lang und können nicht, wie diejenigen der Hippursäure, in gross ausgebildeten Individuen erhalten werden. Lässt man die Säure in wässriger Lösung schnell erkalten, so scheidet sie sich in mikroskopischen, büschelförmig gruppirten, vorn zugeschärften Nadeln aus.

In kaltem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie ganz unlöslich. Dieselben Medien lösen auch bei Siedhitze nur sehr wenig auf, eine Eigenschaft, auf welcher ihre Trennung von der Hippursäure beruht. Von 30proc. Weingeist wird schon in der Kälte bedeutend mehr, als von Wasser aufgenommen. In der Hitze wird sie davon mit Leichtigkeit gelöst. In kaltem, absolutem Alkohol ist sie schwierig, in heissem leichter löslich (Trennung von der (γ)-Säure). In kaltem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak lösen die Krystalle sich augenblicklich auf unter Bildung des Ammoniaksalzes.

Hippurylglycocoll schmilzt bei 206,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit; wenig über dieser Temperatur zersetzt es sich unter Rothfärbung.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper nicht verändert, auch nicht, wenn man ihn damit im Rohre einschliesst und auf 180° anhaltend erhitzt.

Gegen Säuren verhält sich die Hippurylamidoessigsäure ganz wie die Hippursäure, nur tritt die Spaltung in Hippursäure und Glycocoll viel leichter ein, als bei der letzteren diejenige in Benzoësäure und Glycocoll. In concentrirten, kalten Mineralsäuren löst sie sich leicht auf und scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum

unverändert wieder aus. Damit gekocht, zerfällt sie in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll. Durch vorsichtiges Behandeln mit verdünnten Säuren in der Wärme spaltet sie sich dagegen unter Wasseraufnahme in Hippursäure und Glycocoll, ebenso, wenn man sie mit Wasser und wenigen Tropfen Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 150° erhitzt.

Hippurylglycocoll löst sich in kalten, wässrigen Alkalien unter Bildung des entsprechenden Salzes leicht auf und wird daraus auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen mit etwas concentrirteren Laugen tritt zunächst Spaltung in Hippursäure und Glycocoll ein; durch längeres Digeriren oder Kochen zerfällt das Molekül, wie durch Kochen mit starken Säuren, in Benzoësäure und Glycocoll.

Weniger einfach, als die Frage nach der Constitution des Hippurylglycocolls, lässt sich diejenige nach seiner Entstehung beantworten.

Diese Säure bildet sich neben (γ)-Säure in reichlicherer Menge, wenn man zunächst ein Molekül Benzoylchlorid auf zwei Moleküle Glycocollsilber reagiren lässt, und dann erst das zweite Molekül des Chlorids hinzufügt.

Unterbricht man nach der fast explosionsartig verlaufenden Einwirkung des ersten Moleküls Chlorbenzoyl den Process, so findet man, dass vorzugsweise Hippursäure entstanden, und ein Theil des Glycocollsilbers noch unverändert ist. Nachdem aber das zweite Molekül Benzoylchlorid ebenfalls verbraucht ist, ergiebt sich, dass erstens an Stelle der Hippursäure hauptsächlich Hippurylamidoessigsäure getreten ist, dass sich ferner bedeutende Mengen von Benzoësäure gebildet haben. Gegen das Ende der Reaction beginnt endlich Salzsäuregas aufzutreten, aber erst dann, wenn bereits Hippurylglycocoll entstanden ist.

Die ätherischen Auszüge, durch welche die Benzoësäure von den stickstoffhaltigen Säuren getrennt wurde, waren gesammelt worden. Nach dem Entfernen des Aethers wurde die rothe Masse, welche noch Spuren von Chlorbenzoyl enthielt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt. Alle

Verluste abgerechnet, wurden daraus 97 Grm. reine Benzoësäure — es waren im Ganzen 232,5 Grm. Benzoylchlorid auf 300 Grm. Glycocollsilber zur Reaction gelangt — 7,5 Grm. Hippursäure und 3 Grm. eines Gemisches von beiden Säuren erhalten. Die letzten Mutterlaugen entwickelten mit Natronlauge reichlich Ammoniak; es wurden daraus 2,3 Grm. eines Platindoppelsalzes dargestellt, dessen Metallbestimmung die Zusammensetzung des Platinsalmiaks ergab.

Diese sehr beträchtliche Menge Benzoësäure kann unmöglich darin ihren Ursprung haben, dass einer der zur Reaction benutzten Körper noch zufällig Wasser enthalten habe. Denn das an und für sich schon wasserfreie und nicht hygroskopische Glycocollsilber wurde vor jedem Versuch mit grösster Sorgfalt fein pulverisirt und getrocknet; das Chlorbenzoyl zeigte den absolut constanten Siedepunkt: 198°, und das Benzol war, bevor es benutzt wurde, Monate lang über Chlorcalcium getrocknet worden. Das Auftreten der Benzoësäure lässt sich daher nur dadurch erklären, dass Benzoylchlorid auf die bei der Reaction zunächst entstandene Hippursäure in der Weise einwirkt, dass sich durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Chlor das Chlorid der letzteren Säure und Benzoësäure bildet, und dass nun erst das — wie auch aus den Schwanert'schen Versuchen[1]) hervorgeht — jedenfalls sehr unbeständige Hippurylchlorid mit dem noch unverbrauchten amidoessigsauren Silber in Reaction tritt, in letzterem unter Bildung von Chlorsilber das ein Wasserstoffatom des Amids vertretende Silber durch Hippuryl substituirend.

Der Process, aus welchem die Hippurylamidoessigsäure hervorgeht, verläuft demnach in der Weise, dass sich zunächst durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber Hippursäure und Chlorsilber bilden. Auf die erstere wirkt Benzoylchlorid weiter derart ein, dass Benzoësäure und Hippurylchlorid entstehen, von welchem das letztere endlich mit dem zweiten Molekül Glycocollsilber in Reaction tritt, Hippurylglycocoll und Chlorsilber erzeugend.

[1]) Schwanert: a. a. O.

I. $\underbrace{2\,CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Hippursäure}} + CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH + AgCl.$

II. $\underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Hippursäure}} + CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH + AgCl + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlor.}}$

$= \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure}} + CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH + AgCl.$

III. $\underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}} + \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + C_6H_5COOH + AgCl$

$= C_6H_5COOH + 2\,AgCl + \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}N\\CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll}}.$

oder zusammengefasst:

$\underbrace{2\,CH_2N\begin{Bmatrix}H\\Ag\end{Bmatrix}COOH}_{\text{2 Glycocollsilber}} + \underbrace{2\,C_6H_5COCl}_{\text{2 Benzoylchlor.}} = \underbrace{CH_2N\begin{Bmatrix}H\\CH_2N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5CO\end{Bmatrix}CO\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,AgCl.$

Thatsächlich entsteht sowohl Benzoësäure als Hippurylglycocoll schon durch die Einwirkung gleicher Aequivalente von Chorbenzoyl und Glycocollsilber, eine Reaction, bei welcher alle Bedingungen zur alleinigen Bildung von Hippursäure gegeben sind, da gerade soviel Silber vorhanden ist, als erforderlich ist, um alles Chlor zu binden; denn sowohl die (β), als auch die später zu besprechende (γ)-Säure wurde bei der Reaction gleicher Moleküle der Componenten der Hippursäure zuerst entdeckt und isolirt.

Die Entwicklung von Salzsäuregas, welche bei lange fortgesetztem Kochen von amidoessigsaurem Silber mit in Benzol vertheiltem Chlorbenzoyl erfolgt, scheint dagegen mit

der Bildung der Hippursäure, wie des Hippurylglycocolls in keinem unmittelbarem Zusammenhange zu stehen. Ja, es hat sich als zweckmässig herausgestellt, den Process, um eine gute Ausbeute an (β)-Säure zu erzielen, zu unterbrechen, sobald die Salzsäureentwicklung den Gegendruck der Quecksilbersäule zu überwinden beginnt, da, wenn man dieselbe weiter gehen lässt, das Produkt mehr Hippursäure enthält.

Derivate der Hippurylamidoessigsäure.

Die Constitution der Hippurylamidoessigsäure lässt erwarten, dass diese Säure sich einerseits analog der Amidoessigsäure verhalten, andererseits aber Derivate liefern wird, welche ihren Ursprung der Substitution im Radical der Hippursäure verdanken.

Wir haben in diesem Sinne zwei Reihen von Abkömmlingen ins Auge zu fassen, von welchen die letztere, welche die durch Substitution im Hippuryl entstandenen Körper begreift, wieder in drei Unterabtheilungen zerfällt, je nachdem Wasserstoffatome des in letzterem Radical enthaltenen Amidoacetyls oder Benzoyls gesondert, oder zu gleicher Zeit vertreten sind. Ausserdem aber können combinirte Substitutionen eintreten, einerseits in der Amidoessigsäure und dem Amidoacetyl — der Repräsentant dieser Reihe würde die Benzoylglycolylglycolsäure sein, in welcher beide Imide der Hippurylamidoessigsäure durch Sauerstoffatome vertreten sind — und andererseits in der Amidoessigsäure und dem Benzoyl — wenn es z. B. gelänge, Wasserstoffatome des in der Hippurylglycolsäure enthaltenen Benzoyls durch andere Radicale zu ersetzen.

Bei der verhältnissmässig geringen Menge an reiner Hippurylamidoessigsäure, welche bis heute gewonnen werden konnte, musste ich mich darauf beschränken die Abkömmlinge dieser Säure darzustellen, welche daraus dadurch hervorgehen, dass Wasserstoffatome, Hydroxyl oder Imid der in dem Hippurylglycocoll das Radical der Hippursäure enthaltenden Amidoessigsäure durch Elemente oder Radicale ersetzt werden.

Salze der Hippurylamidoessigsäure.

Die Hippurylamidoessigsäure und die Hippursäure sind, wie das Glycocoll selbst, Amidosäuren.

Aber schon bei der Hippursäure sind die basischen Eigenschaften des Glycocolls durch den Eintritt des Radicals der Benzoësäure in das Amid der Amidoessigsäure vollkommen aufgehoben[1]). In gleicher Weise ist dadurch, dass ein Amidwasserstoff der letzteren Säure durch Hippuryl statt durch Benzoyl vertreten wurde, aus dem nur schwach sauer reagirenden Glycocoll eine sehr kräftige Säure entstanden, welche sich nur noch mit Basen, nicht aber mehr mit Säuren zu Salzen vereinigt.

Ebenso wie das Benzoylglycocoll[1]) bildet diese Säure keine Doppelsalze, besonders kein Platindoppelsalz, welches für die Amidosäuren sonst charakteristisch ist.

Die Hippurylamidoessigsäure ist eine starke, einbasische Säure. Sie löst zwar nicht mehr, wie die Hippursäure, metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung auf, wohl aber in der Wärme kohlensaure Salze unter Brausen. Sie vereinigt sich mit den Metallen aller Basen, mit welchen sie bisher in Berührung gebracht wurde, mit Leichtigkeit zu gut krystallisirenden, neutralen Salzen, die zum Theil, z. B. das Silbersalz, grosse Beständigkeit besitzen.

Hippurylamidoessigsaures Silber, $C_{11}H_{11}N_2O_4Ag$,

fällt, wenn man eine concentrirte Lösung von Hippurylamidoessigsäure in wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, als dichter, weisser Niederschlag zu Boden. Unter dem Mikroskop löst sich derselbe in kleine, wenig regelmässig begrenzte, warzenartige Körnchen auf, welche kaum anisotrop sind und bei starker Vergrösserung äusserst zarte, concentrisch gruppirte Nädelchen zeigen. Das Salz reagirt neutral, enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus kochendem Wasser, worin es leichter gelöst werden kann, lässt es sich, ohne Veränderung

[1]) Conrad: dies. Journ. [2] **15**, 246.

zu erleiden, umkrystallisiren. Im feuchten Zustande schwärzt es sich jedoch leicht am Licht. Einmal getrocknet, wird es aber dadurch, selbst nach längerer Zeit, kaum merklich dunkler gefärbt. Bei 105° ist es noch vollkommen beständig. In der Kälte wird es von ammoniakalischen Flüssigkeiten ziemlich leicht gelöst.

0,2357 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Silbersalz verloren nach 4stündigem Erwärmen auf 80° nur 0,0003 Grm. H_2O.

I. 0,3468 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4898 Grm. CO_2, entsprechend 0,1336 Grm. C, und 0,1068 Grm. H_2O, entsprechend 0,01186 Grm. H.

0,3149 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 739 Mm. 22,6 Ccm. N, entsprechend 0,02607 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1821 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0572 Grm. Ag.

II. 0,1025 Grm. eines Silbersalzes, welches nach dem Eindampfen des Filtrates der Hauptmenge gewonnen wurde, hinterliess nach dem Glühen 0,0321 Grm. Ag.

	Berechnet.			Gefunden.	
				I.	II.
C_{11}	= 132	38,49 %	C	38,51	—
H_{11}	= 11	3,21 „	H	3,42	—
N_2	= 28	8,16 „	N	8,28	—
O_4	= 64	18,66 „	O	rest. 18,37	—
Ag	= 108	31,48 „	Ag	31,42	31,34
	343	100,00		100,00	

Hippurylamidoessigsaures Thallium, $C_{11}H_{11}N_2O_4Tl$.

Versetzt man eine Lösung der Säure in concentrirtem, wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Thalliumoxydul, so entsteht zunächst kein Niederschlag. Erst nach einigen Tagen scheidet sich im Vacuum Hippurylglycocoll-Thallium neben freier Hippurylamidoessigsäure aus. Man muss das Salz daher einigemal aus kaltem Wasser umkrystallisiren, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, während die zugleich ausgeschiedene, freie Säure zurückbleibt.

Es krystallisirt wasserfrei in kleinen, meist sechsseitig begrenzten Täfelchen, welche nur selten parallel einer krystallographischen Axe auslöschen und daher vermuthlich dem monosymmetrischen System angehören. In absolutem

Alkohol ist es erst in der Wärme leichter löslich. Von heissem Wasser und Weingeist, wie auch von wässrigem Ammoniak, wird es sehr leicht aufgenommen. Das Salz wird schon beim Erwärmen mit Wasser zum Theil zersetzt.

0,2191 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes verloren, vier Stunden auf 100° erhitzt, nur 0,0006 Grm.

0,1920 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit Jodkalium versetzt, 0,1440 Grm. bei 110° getrocknetes Thalliumjodür, entsprechend 0,08867 Grm. Tl oder **46,18 %** Tl. — Die Verbindung $C_{11}H_{11}N_2O_4 . Tl$ = 437,7 enthält **46,31 %** Tl.

Hippurylamidoessigsaures Barium,

$$\left.\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\right\rangle Ba + 5H_2O.$$ [1])

Kohlensaurer Baryt löst sich in einer heissen, wässrigen Lösung von Hippurylamidoessigsäure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auf. Die nach längerem Digeriren mit diesem im Ueberschuss filtrirte Lösung reagirt vollkommen neutral. Da das Bariumsalz des Hippurylglycocolls schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, muss man das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure fast zur Trockne verdunsten, ehe der Körper sich in weissen, geschweiften Büscheln auszuscheiden beginnt. Unter dem Mikroskop betrachtet, lösen sich diese in schwach anisotrope, mehr oder weniger quadratische Blättchen auf.

Es löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem absolutem Alkohol. Von Wasser und Weingeist wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. Löst man die Krystallblättchen in Wasser, und verdampft die Flüssigkeit schnell zur Trockne, so scheidet sich das Salz in feinen, haarförmigen Nadeln wieder aus.

I. 0,2887 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Salz gaben 0,0942 Grm. SO_4Ba, entsprechend 0,05614 Grm. Ba oder **19,45 %** Ba.

---

[1]) Der Wassergehalt des hippurylamidoessigsauren Bariums konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da durch plötzliches Steigen der Temperatur die zu diesem Versuch noch vorhandene kleine Menge vernichtet wurde. Die beiden Bariumbestimmungen deuten aber darauf hin, dass das Salz, welches sich in kaltem Wasser sofort, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auflöst, 5 Mol. Krystallwasser enthält.

II. 0,2359 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Salz gaben 0,0777 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04567 Grm. Ba oder **19,36** % Ba. — Die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Ba + 5H_2O$ enthält **19,65** % Ba.

Hippurylamidoessigsaures Kupfer,

$$\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Cu + 3^1/_2\,H_2O,$$

fällt, wenn man zu einer ammoniakalischen, wässrigen Lösung der Säure salpetersaures Kupfer hinzufügt, als dichter, hellblauer Niederschlag zu Boden. Das Salz löst sich in kochendem Wasser mit himmelblauer Farbe auf und krystallisirt daraus bei langsamer Abkühlung in kleinen, durchsichtigen, stark glänzenden, dunkelblauen, rhombischen Prismen bis zu 6 Mm. Länge, deren Enden an beiden Seiten durch eine ziemlich stumpfe Pyramide zugeschärft sind. In kochendem Wasser ist es nur schwierig löslich, in kaltem sogar unlöslich, indem eine mässig concentrirte Lösung nach dem Auskrystallisiren des Salzes vollkommen entfärbt wird. In Ammoniak ist es leicht löslich. In Aether und absolutem Alkohol ist das Salz in der Kälte fast unlöslich; von heissem absolutem Alkohol, namentlich aber von kochendem Weingeist, werden bedeutende Mengen aufgenommen.

Lässt man das in dunkelblauen Prismen frisch auskrystallisirte hippurylamidoessigsaure Kupfer einige Tage über Schwefelsäure im Vacuum stehen, so färbt es sich dunkelgrün. Nach kurzem Erhitzen auf 110° verliert es alles Krystallwasser und bildet dann lebhaft grüne Kryställchen.

0,1818 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes liessen nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 0,0268 Grm. CuO zurück, entsprechend 0,02156 Grm. Cu oder **11,849** %. — Das wasserfreie hippurylamidoessigsaure Kupfer: $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Cu$ enthält **11,86** % Cu.

0,0541 Grm. der vier Tage über SO_4H_2 getrockneten, dunkelgrün gewordenen Krystalle hatten nach 4stündig. Erhitzen auf 110° 0,0059 Grm. H_2O verloren, oder **10,91** %. Die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Cu + 3^1/_2\,H_2O$ enthält **10,54** % H_2O.

Hippurylamidoessigsaures Zink,

$$\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Zn + 1^1/_2 H_2O$$

entsteht durch Digeriren einer Lösung von Hippurylglycocoll in Wasser mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink im Ueberschuss. Man filtrirt letzteres ab, verdunstet die nur schwierig vollkommen neutralisirbare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne, und krystallisirt das in weissen Flocken ausgeschiedene Salz aus Wasser um. Es krystallisirt dann in kleinen, drusenförmig gruppirten, durchsichtigen Nädelchen oder Täfelchen. Von kaltem Wasser wird es in ziemlicher Menge, von heissem und von warmem Weingeist sehr leicht gelöst. Nach kurzem Erhitzen auf 110° giebt es sein Krystallwasser ab.

0,2435 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Zinksalzes verloren bei 110° 0,0111 Grm. H_2O, entspr. **4,558** % H_2O. — Die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Zn + 1^1/_2 H_2O$ enthält **4,78** % H_2O.

0,2232 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen des aus wässriger Lösung gefällten CO_3Zn 0,0333 Grm. ZnO, entsprechend 0,0269 Grm. Zn, oder **11,97** % Zn. — Das wasserfreie Hippurylglycocoll-Zink: $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{11}N_2O_4\\C_{11}H_{11}N_2O_4\end{matrix}\right\rangle Zn$ enthält **12,14** % Zn.

Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther,

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\Big|CO\Big\}COOC_2H_5,$$

entsteht, wenn man trocknes Salzsäuregas längere Zeit auf in absolutem Alkohol gelöste Hippurylamidoessigsäure einwirken lässt. Der grösste Theil der angewandten Säure erleidet jedoch bei diesem Process eine tiefer gehende Zersetzung. Im Vacuum erstarrt der von den Zersetzungsprodukten getrennte, ein dunkelrothes Oel bildende Rückstand zu einer braunen Masse. Kocht man diese wiederholt mit Aether aus, bis von dem Lösungsmittel nichts mehr aufgenommen wird, und verdunstet hierauf das ätherische Filtrat, so scheidet sich reiner Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther in kleinen, glänzenden Blättchen aus.

Der auf diesem Wege gewonnene Aether wurde nicht analysirt. Sein bei 117° liegender Schmelzpunkt, wie auch derjenige des aus ihm gewonnenen Hippurylglycocoll-Amids = 202°, stimmte genau mit dem des durch Einwirkung von Jodäthyl auf hippurylamidoessigsaures Silber dargestellten Aethyläthers und dem Schmelzpunkt des aus letzterem gewonnenen Amids überein. Das zuletzt genannte Verfahren eignet sich bedeutend besser zur Darstellung des Aethers, obgleich auch dabei nur der dritte Theil der angewandten Säure ätherificirt wird.

Setzt man Jodäthyl zu in absolutem Alkohol suspendirtem, pulverisirtem hippurylamidosaurem Silber, so wird schon in der Kälte Jodsilber abgeschieden. Nach kurzem Digeriren bei mässiger Temperatur ist die Reaction beendet. Das Jodsilber wurde abfiltrirt und der Alkohol zunächst auf etwa ein Viertel seines Volums verdampft. Nach dem Erkalten schieden sich einige kleine, weisse, sauer reagirende Kügelchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren die Formen und den Schmelzpunkt des reinen Hippurylglycocolls [206,5°] aufwiesen. Die alkoholische Lösung wurde daher auf dem Wasserbade weiter concentrirt, bis nur noch ein rothes, dickflüssiges Oel übrig blieb. Dieses erstarrte im Vacuum nach kurzer Zeit zu einer gelben, krystallinischen Masse. Man kocht letztere in einem Kölbchen solange mit Aether aus, als noch etwas in Lösung geht; ungefähr zwei Drittel bleiben ungelöst zurück. Dieser Rückstand reagirt sauer und besteht aus Hippurylamidoessigsäure[1]). Der neutral reagirende, ätherische Auszug lässt beim Verdunsten im Vacuum ein weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches aus dem reinen Aethyläther des Hippurylglycocolls besteht.

0,2441 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5398 Grm. CO_2, entsprechend 0,1472 Grm. C, und 0,1384 Grm. H_2O, entsprechend 0,01539 Grm. H.

0,2626 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 767,5 Mm. 23,6 Ccm. N, entsprechend 0,02839 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

[1]) Die Analyse dieser rosa gefärbten Hippurylamidoessigsäure ist unter III. auf Seite 176 mitgetheilt.

	Berechnet.			Gefunden.
C_{13}	= 156	59,09 %	C	59,09
H_{16}	= 16	6,06 „	H	6,17
N_2	= 28	10,60 „	N	10,81
O_4	= 64	24,25 „	O	rest. 23,93
	264	100,00		100,00

Der Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther

$$C_{11}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$$

reagirt vollkommen neutral, ist geruchlos, und schmilzt bei 117° (Hippursäure-Aethyläther bei 60,5°).[1]) Aus Aether krystallisirt er in durchsichtigen Täfelchen; aus Wasser erhält man ihn in grossen, atlasglänzenden, weissen Nadeln.

Er löst sich ziemlich leicht in Chloroform; dagegen schwierig in kaltem, nur wenig leichter in siedendem Aether. In absolutem Alkohol und Weingeist ist er schon in der Kälte leicht löslich. Von kaltem Wasser wird er ziemlich, von warmem sehr leicht aufgenommen und lässt sich daraus vollkommen unzersetzt umkrystallisiren.

Seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Aether sind demnach von denen des Hippursäure-Aethyläthers sehr verschieden. Letzterer ist nach Conrad[1]) in kaltem Wasser ganz unlöslich, in Aether dagegen leicht löslich.

Man würde diese Eigenschaften vortrefflich zur Trennung der Hippurylamidoessigsäure von der Hippursäure benutzen können, wenn der Aether der ersteren Säure beim Behandeln mit wässrigen Alkalien nicht so sehr leicht eine weitergehende Zersetzung erführe.

Hippurylglycocollamid,

$$CH_2N\begin{cases}H\\CH_2N\begin{cases}H\\C_6H_5CO\end{cases}CO\end{cases}CO.NH_2.$$

Uebergiesst man Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak und erwärmt gelinde, so löst sich der Körper leicht auf, indem die Flüssigkeit zugleich in heftiges Sieden geräth. Dunstet man die

[1]) Conrad: dies. Journ. [2] 15, 247.

ammoniakalische Lösung, sobald die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, im Vacuum ein, so scheidet sich alsbald reines Hippurylglycocollamid aus.

0,2255 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4648 Grm. CO_2, entsprechend 0,1268 Grm. C, und 0,1159 Grm. H_2O, entsprechend 0,01287 Grm. H.

0,2303 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 767 Mm. 34,8 Ccm. N, entsprechend 0,04171 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.			Gefunden.
C_{11}	=	132	56,18 %	C	56,21
H_{13}	=	13	5,53 „	H	5,71
N_3	=	42	17,87 „	N	18,11
O_3	=	48	20,42 „	O	19,97 rest.
		235	100,00		100,00

Hippurylglycocollamid krystallisirt in ziemlich grossen, durchsichtigen, scharfkantig begrenzten Blättern, welche sämmtlich schiefe Auslöschung zeigen und daher wahrscheinlich triklin sind. Es schmilzt bei 202° (Hippuramid bei 183°)[1]. In Aether ist es nur wenig löslich, unlöslich in Chloroform und Benzol. Ebensowenig wird es von kaltem Wasser gelöst. Aus heissem Wasser, worin es leichter löslich ist, lässt es sich vollkommen unzersetzt umkrystallisiren. Von absolutem Alkohol wird es namentlich in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Hippurylglycocollamid reagirt vollkommen neutral, und ist wie das Hippuramid[1] eine nur schwache Base.

Die salzsaure Verbindung des Hippurylglycocollamids entsteht, wenn man dasselbe in wenig concentrirter, kalter Salzsäure auflöst und im Vacuum zur Trockne verdunstet. Der Körper schied sich in gelblichen, viereckigen Blättchen, deren Seiten etwas geschweift waren, aus. Bei der Berührung mit einem Tropfen kalten Wassers zerlegt sich die Verbindung sofort wieder in ihre Componenten; weisse Flocken scheiden sich aus, welche durch ihre völlig neutrale Reaction, den bei 202° liegenden Schmelzpunkt und

[1]) Conrad: a. a. O.

die reichliche Ammoniakentwicklung beim Erwärmen mit Kalilauge als Hippurylglycocollamid sich zu erkennen geben.

Versetzt man eine Lösung von Hippurylglycocollamid in kalter, concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid, so scheiden sich nach dem Eindampfen im Vacuum nur geringe Mengen von Platinsalmiak aus.

Es scheint, wie das Hippuramid, kein Platindoppelsalz zu bilden.

Versuche zur Darstellung einer der Benzoylglycolsäure entsprechenden, von dem Hippurylglycocoll abgeleiteten Säure.

Hippursäure liefert mit salpetriger Säure behandelt ein Benzoylderivat der Oxyessigsäure, die Benzoylglycolsäure. In der der Hippursäure analog constituirten Hippurylamidoessigsäure sind aber zwei Imide vorhanden. Man darf daher erwarten, dass, wenn man auf diese Säure oxydirende Körper einwirken lässt, zunächst nur das der Amidoessigsäure angehörige Imid ausgetauscht und eine der Benzoylglycolsäure analog constituirte Säure, die Hippurylglycolsäure, entstehen wird. Weiterhin aber würde auch das dem Hippuryl angehörige Imid durch Sauerstoff ersetzbar sein, wodurch eine stickstofffreie Säure gebildet werden würde, welche man als Benzoylglycolylglycolsäure ansprechen müsste:

I. $2\,CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\ CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\ C_7H_5O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\Bigg\}CO\Bigg\}COOH + N_2O_3$

Hippurylamidoessigsäure

$= 2\,CH_2 . OCH_2N\left\{\begin{matrix}H\\ C_7H_5O\end{matrix}\right.\Bigg\}CO . COOH + 2\,N_2 + H_2O.$

Hippurylglycolsäure

II. $2\,CH_2OCH_2N\left\{\begin{matrix}H\\ C_7H_5O\end{matrix}\right.\Bigg\}CO . COOH + N_2O_3$

Hippurylglycolsäure

$= 2\,CH_2 . OCH_2 (OC_7H_5O)\,CO . COOH + 2\,N_2 + H_2O.$

Benzoylglycolylglycolsäure

Da die Substitution des Imids durch Sauerstoff in der Hippursäure mit besonderer Leichtigkeit durch die Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung gelingt, wie Gössmann[1]) zuerst gezeigt hat, so wurde auch die Hippurylamidoessigsäure nach dieser Methode behandelt. Wegen der geringen Menge Substanz, welche zu diesem Versuche noch zu Gebote stand, konnte die Beendigung der Reaction nicht genau genug festgestellt werden. Das Chlor hatte in Folge dessen zu lange eingewirkt und eine tief eingreifende Zersetzung herbeigeführt. Eine stickstofffreie, aber chlorhaltige Säure schied sich dabei aus, welche an Silber gebunden und weiter untersucht wurde.

Beim Erhitzen dieses Silbersalzes mit Aetzkalk destillirten Wasser, Benzol und Kohlensäure über. Die Bestimmungen des Silber- und Chlorgehaltes liessen keinen Zweifel, dass eine Monochlorbenzoësäure entstanden war.

0,1185 Grm. bei 70° getrocknetes Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,0492 Grm. Ag.

0,1273 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht und in saurer Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, 0,0675 Grm. AgCl, entsprechend 0,01670 Grm. Cl.

		Berechnet.		Gefunden.
C_7	= 84	31,88 %	C	—
H_4	= 4	1,52 „	H	—
O_2	= 32	12,14 „	O	—
Cl	= 35,5	13,46 „	Cl	13,12
Ag	= 108	41,00 „	Ag	41,52
	263,5	100,00		

III. Die (γ)-Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$.

Die dritte Säure, welche durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entsteht, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in glänzenden, halbdurchsichtigen, häutigen, scheinbar amorphen Stücken aus. Durch eine 480fache Vergrösserung betrachtet, lösen sich

[1]) Gössmann: Ann. Chem. Pharm. 99, 181. — Vergl. auch Conrad, a. a. O.

dieselben in feine, sternförmig gruppirte Nädelchen auf, welche eine Länge von kaum 0,004 Mm. erreichen. Da nach dem Umkrystallisiren, namentlich aus Wasser, die Mutterlauge sich durch Absaugen niemals vollkommen entfernen lässt, so färbt sich die Säure beim Trocknen über 100° leicht gelblich und bildet dann unansehnliche, schwierig zerreibbare Stücke. Drei Analysen führten zu der empirischen Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}N_3O_4$.

1,234 Grm. der sechs Tage über SO_4H_2 getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° nur 0,0012 Grm. H_2O. — Die Säure enthielt kein Krystallwasser.

I. 0,2877 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5386 Grm. CO_2, entsprechend 0,1469 Grm. C, und 0,1383 Grm. H_2O, entsprechend 0,01537 Grm. H.

0,3160 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 773 Mm. 45,1 Ccm. N, entsprechend 0,05565 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,5782 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,0627 Grm. CO_2, entsprechend 0,2898 Grm. C, und 0,2673 Grm. H_2O, entsprechend 0,0297 Grm. H.

0,1621 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 753 Mm. 25,5 Ccm. N, entsprechend 0,02839 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

III. 0,3246 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6024 Grm. CO_2, entsprechend 0,1643 Grm. C, und 0,1518 Grm. H_2O, entsprechend 0,01687 Grm. H.

0,3007 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 6,5° und 768 Mm. 42,9 Ccm. N, entsprechend 0,05270 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.			Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{10}	= 120	50,42 %	C	51,05	50,55	50,58
H_{12}	= 12	5,04 „	H	5,34	5,27	5,19
N_3	= 42	17,64 „	N	17,61	17,52	17,53
O_4	= 64	26,90 „	O	26,00 rest.	26,66 rest.	26,70
	238	100,00		100,00	100,00	100,00

Erhitzt man die (γ)-Säure auf 230°, so beginnt die Masse sich allmählich zu bräunen. Bei 240° bildet sie noch ein dunkles, schwer zerreibliches Pulver. Wenig über dieser Temperatur schmilzt sie unter gänzlicher Zersetzung.

Ausser durch ihren hohen Schmelzpunkt zeichnet sie sich aber vor den beiden zugleich mit ihr entstehenden Säuren durch ihre Unlöslichkeit in den meisten Lösungs-

mitteln aus. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist sie nahezu in Chloroform (Trennung von der Hippursäure), in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme, wie in der Kälte ganz unlöslich. Von heissem, absolutem Alkohol werden nur sehr geringe Mengen aufgenommen (Trennung von der Hippurylamidoessigsäure). Selbst durch kochendes Wasser wird sie nur schwierig aufgelöst. Am leichtesten ist sie in 30proc. siedendem Weingeist löslich. Ammoniak, wässriges Alkali und concentrirte Mineralsäuren lösen ebenfalls schon in der Kälte beträchtliche Mengen auf.

Kocht man die Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ mit concentrirter Salzsäure, oder erhitzt man sie damit im geschlossenen Rohre über 100°, so liefert sie, wie die Hippursäure und die Hippurylamidoessigsäure, Benzoësäure und Glycocoll; daneben aber entsteht ein stickstoffreicher Körper, welcher, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak ausgiebt.

Bei beiden Versuchen scheidet sich die Benzoësäure in grossen, bei 121° schmelzenden Blättern aus. Aus ihrem Gewicht, welches genau, wie bei den Untersuchungen über die Constitution der (β)-Säure angegeben wurde, bestimmt werden konnte, folgt, dass das Molekül der Säure ein Mal das Radical der Benzoësäure enthält.

0,3275 Grm. bei 110° getrocknete Substanz schieden nach einstündigem Kochen mit Salzsäure **0,1643** Grm. Benzoësäure aus. Einem Molekül: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ entsprechen **0,1679** Grm. Benzoësäure.

Verdampft man die von der Benzoësäure befreite, salzsaure Lösung wiederholt mit Wasser zur Trockne, und behandelt mit kaltem, absolutem Alkohol das von diesem Lösungsmittel kaum aufgenommene salzsaure Glycocoll, so gewinnt man nach dem Eindampfen des alkoholischen Filtrates ein dunkelrothes Oel. Beim Erkalten scheidet sich daraus nur etwas salzsaures Glycocoll ab. Die davon getrennte Mutterlauge entwickelt reichlich Ammoniak, wenn man sie mit Natronlauge erwärmt.

Ein krystallisirter, stickstoffhaltiger Körper liess sich aber bis jetzt nicht daraus isoliren.

Das nach Extrahiren mit Alkohol als krystallinisches,

weisses Pulver zurückgebliebene salzsaure Glycocoll wurde mit Silberoxyd zerlegt, und der auskrystallisirende, etwas gelb gefärbte Körper durch eine Bestimmung seines Gehaltes an Stickstoff und die charakteristischen Reactionen[1]), welche er mit Eisenchlorid und mit Phenol und unterchlorigsaurem Natron[2]) gab, als Amidoessigsäure erkannt.

0,1825 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 759 Mm. 29,5 Ccm. N, entsprechend 0,03436 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.		Gefunden.
C_2	= 24	32,00 %	C	—
H_5	= 5	6,67 „	H	—
N	= 14	18,66 „	N	18,82
O_2	= 32	42,67 „	O	—
	75	100,00		

Erhitzt man die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre, so erleidet sie gleiche Zersetzung. Nach dem Erkalten ist weder Druck vorhanden, noch kann überhaupt Kohlensäure nachgewiesen werden. Die von der ausgeschiedenen Benzoësäure getrennte Lösung giebt nach dem Versetzen mit Alkali schon in der Kälte mit Nessler's Reagens eine hellgelbe Fällung, welche beim Erwärmen schnell schwarz wird.[3]) Kocht man mit Natronlauge, so entwickelt die Flüssigkeit reichlich Ammoniak.

Ganz analog der Hippurylamidoessigsäure lässt sich von der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ durch verdünnte Mineralsäuren Hippursäure abspalten.

---

[1]) Engel: Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **13**, 486. — Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, 344. — Engel: Arch. d. Pharm. **208**, 85; Compt. rend. **80**, 1168; Jahresber. **1875**, S. 733.

[2]) In Ermanglung von unterchlorigsaurem Natron genügt es, an einen Glasstab etwas feuchten Chlorkalk zu bringen und die Flüssigkeit damit umzurühren. Die blaue Farbe erhält dadurch mehr einen Stich in's Grünliche.

[3]) Nessler's Reagens erzeugt in einer ammoniakalischen Lösung, welche nebenbei salzsaures Glycocoll enthält, keine dunkel-orangerothe, sondern eine hellgelbe Färbung, welche beim Erwärmen nachdunkelt und grau wird. Namentlich wenn im Verhältniss zum Ammoniak viel salzsaures Glycocoll zugegen ist, tritt der Unterschied von der gewöhnlichen Ammoniakreaction sehr deutlich hervor.

Man muss zu diesen Versuchen bedeutend mehr Wasser anwenden, als, um Hippurylglycocoll in diesem Sinne zu zerlegen, nöthig ist, und die Substanz sehr fein pulverisiren, da sie sonst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° nicht einmal gelöst wird.

Je 1 Grm. wurde mit Wasser und 6 Tropfen concentrirter Salzsäure eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Da nach dem Erkalten ein kleiner Theil der Säure sich unverändert wieder ausgeschieden hatte, wurden die Röhren nochmals 8 Stdn. auf 145°—150° erhitzt. Die abgekühlte Flüssigkeit war jetzt mit mehr als centimeterlangen Krystallen von Hippursäure erfüllt. Die Röhren enthielten keine Kohlensäure und standen nach dem Erkalten nicht unter Druck. Der Inhalt wurde auf einem Filter vereinigt und die Lösung so von der auskrystallisirten Hippursäure getrennt. Diese schmolz bei 186,5°, ohne vorher umkrystallisirt worden zu sein. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung: $C_9H_9NO_3$:

0,3232 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, mit CuO verbrannt, 0,7158 Grm. CO_2, entsprechend 0,1952 Grm. C, und 0,1522 Grm. H_2O entsprechend 0,01690 Grm. H.

		Berechnet.			Gefunden.
C_9	=	108	60,33 %	C	60,40
H_9	=	9	5,02 „	H	5,23
N	=	14	7,82 „	N	—
O_3	=	48	26,83 „	O	—
		179	100,00		

Das Filtrat wurde wiederholt mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten Hippursäure und nur Spuren von Benzoësäure, ein Beweis dafür, dass die Abspaltung der ersteren Säure glatt vor sich gegangen war.

Aber auch in diesem Falle gelang es nicht, trotz mannichfacher, nach verschiedenen Richtungen angestellter Versuche, den stickstoffhaltigen Körper zu isoliren. Weder das Mikroskop, noch ein beim Glühen sich schwierig zersetzendes Platindoppelsalz, welches 41,66 % Pt enthielt, haben mir über die Natur desselben Aufschluss gegeben.

Der einzige wesentliche Unterschied, welchen die zersetzten Lösungen der (β)- und (γ)-Säure ergeben, bleibt daher vorläufig der, dass diejenige der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ beim Erwärmen mit Natronlauge reichlich Ammoniak entwickelt.

Die unzersetzte Säure unterscheidet sich durch charakteristische Reactionen von der Hippursäure und der Hippurylamidoessigsäure (vergl. Tabelle auf S. 206).

So giebt sie vor allem, mit Fehling'scher Lösung in Berührung gebracht, wenn die letztere verdünnt ist, eine carmoisinrothe, wenn sie concentrirter ist, eine prachtvoll purpurviolette Färbung, eine Reaction, welche mit der sogenannten „Biuretreaction" übereinstimmt. Die (γ)-Säure entwickelt allein beim Kochen mit concentrirten, wässrigen Alkalien Ammoniak. Mit Phenol und unterchlorigsaurem Natron färbt sie sich dunkel-grünblau, während Hippurylglycocoll kaum grünlichgelb, Hippursäure gar nicht gefärbt werden.

Die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ reagirt sehr entschieden sauer; sie röthet Lakmuspapier intensiv. Trotzdem scheint sie keine einfachen Salze zu bilden, wie aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes hervorgeht.

Versetzt man die Säure in concentrirter, wässrig-ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich nach wenig Augenblicken ein dichter Niederschlag aus, welcher in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist und sich unter dem Mikroskop in kleine, durchsichtige, aber wenig regelmässig begrenzte Körnchen auflöst.

Die Analysen ergaben, dass dieses Salz keine einfache Verbindung ist; es lässt sich daraus kein Schluss auf das Moleculargewicht der Säure ziehen.[1])

[1]) Man kann indessen aus dem hohen Stickstoffgehalt der Säure schliessen, dass ihr die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$ und nicht $C_{20}H_{24}N_6O_8$, oder ein Vielfaches derselben, zukommt. Denn, wenn man auch hätte erwarten dürfen, dass dieser dritte Körper, welcher durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entstand, wieder ein Substitutionsprodukt der Hippurylamidoessigsäure darstellen würde, dass also etwa das Radical der Hippursäure noch einmal in Hippurylglycocoll ($C_{11} + C_9 = C_{20}$) eingetreten wäre, so würde diese

Obgleich die experimentelle Untersuchung, zu welcher nur wenige Gramme reiner Substanz zu Gebote standen, über die Natur des mit Hippursäure oder ihrem Radical als (γ)-Säure verbundenen, stickstoffhaltigen Körpers bis heute noch wenig Licht hat verbreiten können, so ergeben sich daraus doch einige so nahe liegende Betrachtungen, dass ich dieselben an dieser Stelle nicht übergehen zu dürfen glaube.

Die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ zerfällt beim Behandeln mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme im Sinne der folgenden Gleichungen:

I. $C_{10}H_{12}N_3O_4 + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH$
+ (N-haltiger Körper).

II. $C_{10}H_{12}N_3O_4 + H_2O = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$
+ (N-haltiger Körper).

Sie ist also entweder eine Hippursäure, in welcher eine Substitution durch einen 2 At. N enthaltenden Körper stattgefunden hat, oder ein 2 At. N enthaltender Körper, in welchen Hippuryl eingetreten ist. Da aber die Verbindung den Charakter einer Säure trägt, so enthält sie auch mindestens ein Hydroxyl. Wir können also von der Formel $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (Hippuryl + Hydroxyl), oder die Elemente der Hippursäure selbst, abziehen, um zu der empirischen Zusammensetzung des zurückbleibenden, stickstoffhaltigen Körpers zu gelangen.

In beiden Fällen bleiben die Elemente des Harnstoffs minus 1 H zurück:

$C_{10}H_{12}N_3O_4$ = (γ)-Säure
$-C_9H_9NO_3$ = Hippuryl + Hydroxyl = Hippursäure

$CH_3N_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle$ = Harnstoff — 1 H.

Manche von den Reactionen, welche die Säure selbst giebt, noch mehr aber von denjenigen ihrer durch Kochen mit Salzsäure zersetzten Lösungen deuten in der That auf

Verbindung auf 20 At. C doch nur 3 At. N, statt deren 6, enthalten dürfen.

einen harnstoffartigen Körper hin, vor allem, dass erst in der Wärme mit Natronlauge Ammoniak entwickelt wird.

Gegen diese Annahme spricht aber in sehr bemerkenswerther Weise, dass der Körper beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre selbst bei 180° noch keine Spur von Kohlensäure liefert.

An dieser Stelle bleibt noch zu erwähnen, dass Griess[1]) durch Zusammenschmelzen von Amidohippursäure und Harnstoff eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3O_4$ dargestellt hat, welche nur 1 H weniger enthält, als für die (γ)-Säure gefunden wurde, also vielleicht mit derselben identisch sein könnte. Es ist dies die Uramidohippursäure: $CH_2N\left\{\begin{matrix}NHCONH_2\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$. Obgleich bis heute eine genauere Charakteristik der Eigenschaften dieser Säure nicht bekannt geworden ist — sie wird nur als in heissem Wasser leicht löslich bezeichnet —, so geht doch aus der Wahrnehmung, dass sie durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure in Uramidobenzoësäure und Glycocoll zerfällt, unzweifelhaft hervor, dass diese Säure mit der (γ)-Säure höchstens isomer, nicht aber identisch ist. Die Uramidohippursäure liefert ausserdem ein einfaches Silbersalz von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_3O_4.Ag$.

Die Resultate der im zweiten Theile dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen sind, noch einmal kurz zusammengefasst, folgende. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf amidoessigsaures Silber entstehen drei stickstoffhaltige, wohl charakterisirte Säuren, welche sich durch geeignete Lösungsmittel trennen lassen.

(α) $C_9H_9NO_3$, schmilzt bei 187° und bildet grosse rhombische Prismen.[2])

---

[1]) Griess: dies. Journ. [2] 1, 235, und 5, 369.

[2]) Mit der Zunahme des Stickstoffgehaltes steigt die Schmelztemperatur, und nimmt die Fähigkeit ab, gross krystallisirte Individuen zu bilden.

(β) $C_{11}H_{12}N_2O_4$, schmilzt bei 206,5° und bildet kleine rhom-Täfelchen.

(γ) $C_{10}H_{12}N_3O_4$, schmilzt erst nach vorhergehender Zersetzung über 240° und bildet mikroskopisch kleine Nädelchen.

Diese Säuren verhalten sich bei Behandeln mit Mineralsäuren oder wässrigen Alkalien vollkommen analog:

(α) $C_9H_9NO_3 + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$

(β)
$$\begin{cases} C_{11}H_{12}N_2O_4 + 2H_2O = 2CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH. \\ C_{11}H_{12}N_2O_4 + H_2O = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}COOH + CH_2NH_2COOH. \end{cases}$$

(γ)
$$\begin{cases} C_{10}H_{12}N_3O_4 + xH_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH + \text{(N-halt. Körper).} \\ C_{10}H_{12}N_3O_4 + xH_2O = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}COOH + \text{(N-halt.Körper).} \end{cases}$$

(α) $C_9H_9NO_3$ = Benzoylamidoessigsäure:

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$$

ist die von Dessaignes auf diesem Wege bereits dargestellte Hippursäure. Sie ist mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure in chemischer und physikalischer Beziehung unzweifelhaft identisch.

(β) $C_{11}H_{12}N_2O_4$ = Hippurylamidoessigsäure:

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH$$

ist eine kräftige, einbasische Säure und verhält sich der Hippursäure in allen bis jetzt bekannten Eigenschaften sehr ähnlich. Sie liefert wohl charakterisirte Derivate. Eine Reihe von Salzen, der Aethyläther $C_{11}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$ und das Amid $C_{11}H_{11}N_2O_3.NH_2$ wurden dargestellt und beschrieben.

(γ) $C_{10}H_{12}N_3O_4$. — Die Constitution dieser merkwürdigen, sehr stickstoffreichen Säure konnte bis heute nur soweit ermittelt werden, dass sie entweder eine substituirte

Tabellarische Uebersicht

einiger Reactionen des Glycocolls, Benzoylglycocolls, Hippurylglycocolls und der (γ)-Säure.

Reagentien.	$C_2H_5NO_2$, Glycocoll.	$C_9H_9NO_3$, Benzoylglycocoll.	$C_{11}H_{12}N_2O_4$, Hippurylglycocoll.	$C_{10}H_{12}N_3O_4$, (γ)-Säure.
Verdünnte Säuren, kalt.	Salzbildung.	—	—	—
Verdünnte Säuren, warm.	Salzbildung.	—	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und N-halt. Körper.
Concentrirte Säuren, kalt.	Salzbildung.	—	—	—
Concentrirte Säuren, warm.	Salzbildung.	Unt. Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme ($2H_2O$) Zerfall in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure, Glycocoll und N-halt. Körper.
Eisenchlorid in genau neutralisirten Lösungen d. Säuren.	Blutrothe Farbe, in saurer Lösung, sofort in d. Kälte.	Isabellfarbener Niederschlag nach langem Kochen.	Isabellfarbener Niederschlag nach langem Kochen.	Dunkel orangefarbener Niederschlag nach geringem Erwärmen.
Verdünnt. wässr. Alkali, kalt.	—	Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung (?).

genau neutralisirten Lösungen d. Säuren.	in saurer Lösung, sofort in d. Kälte.	Niederschlag nach langem Kochen.	schlag nach langem Kochen.	schlag nach geringem Erwärmen.
Verdünnt. wässr. Alkali, kalt.	—	Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung (?).
Verd. wässr. Alkali, warm.	—	Salzbildung.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und N-halt. Körper.
Conc. wässr. Alkali, kalt.	—	Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung (?).
Conc. wässr. Alkali, warm.	— (?)	Unt. Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme ($2H_2O$) Zerfall in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure, Glycocoll und NH_3.
Nessler's Reagens ohne Zus. von KOH, warm.	—	—	—	Gelbe, nachdunkelnde Fällung.
Nessler's Reagens nach Zus. von KOH, kalt.	—	—	—	Bei 40° schon gelb- bis orangefarbene Fällung.
Nessler's Reagens nach Zus. von KOH, warm.	Gelber, sich schnell schwärz. Niederschlag.	Wenig gelber, sich schwärzender Niederschlag.	Intensiver gelber, sich schwärzender Niederschlag.	Intensiver gelber, sich fast momentan schwärzender Niederschlag.
Phenol und unterchlorigs. Alkali.	Dunkelblaue Farbe.	—	Spuren einer schmutzigen, grünlichgelben Färbung.	Dunkel blaugrüne Farbe.
Fehling'sche Lösung.	—	—	—	In verdünnter Lösung sofort carmoisinrothe, in concentrirter sofort purpurviolette Farbe. (Biuretreaction.)

Hippursäure oder einen 2 At. N enthaltenden, sauer reagirenden Körper, in welchen das Radical der Hippursäure: $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}CO$ eingetreten ist, darstellt. Sie besitzt deutlich saure Eigenschaften, scheint aber keine einfachen Salze zu bilden, wie aus der Untersuchung ihres Silbersalzes hervorgeht.

Sobald es mir gelungen sein wird, reichlichere Mengen der beiden, bis dahin unbekannten, nur schwierig rein zu gewinnenden Produkte, der Hippurylamidoessigsäure und der Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$ darzustellen, gedenke ich vor allem zu untersuchen, ob der letztere Körper wirklich in Beziehung zu den Verbindungen des Harnstoffs steht, ein Ergebniss, welches auf Grund der Entstehung dieser Säure aus dem Glycocoll von einigem Interesse sein dürfte. Weiter hoffe ich eine fernere Reihe von Abkömmlingen der Hippurylamidoessigsäure zu gewinnen, vor allem diejenigen, welche sich durch Substitution im Radical der Hippursäure herleiten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im April 1882.

Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids;

von

N. Menschutkin.

Die nachstehende Arbeit ist durch die Beendigung der Untersuchung über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether hervorgerufen worden. Es wurde der Wunsch rege, die zahlreichen Regelmässigkeiten, welche die Bildung von Aethern begleiten, auch auf andere Verbindungen auszudehnen. Die Säureamide sind der Bildung aus den Säuren und Ammoniak nach, sowie nach den Bedingungen ihrer Zersetzung durch Wasser

den zusammengesetzten Aethern analog. Auch liegt der thermische Effect der angeführten Bildung der Säureamide dem der Aetherbildung aus Säure und Alkohol nahe. Nach den Versuchen von Berthelot erfolgt die Bildung von Formamid oder Oxamid aus den entsprechenden Ammoniaksalzen unter Absorption einer resp. zweier Calorien. Diese Reaction, die Bildung von Amiden, wird eine Grenze zeigen, da hier zwei einander entgegengesetzte Processe in's Spiel kommen. Alles dieses bewog mich, die Bildung der Säureamide von denselben Gesichtspunkten aus zu erforschen, wie es für die Aetherbildung geschehen ist. Was die eigentlichen Säureamide betrifft, so ist dieser Wunsch noch nicht erfüllt worden. Dagegen ist für die Untersuchung der Anilide, phenylsubstituirten Amide, welche ja so vollständig den Amiden entsprechen, die Methode gefunden, und ich kann den ersten Theil der Untersuchung: die Bildung und Zersetzung des Acetanilids betreffend, schon jetzt vorlegen.

Die Bildung von Acetanilid aus Essigsäure und Anilin, welche nach der folgenden Gleichung sich vollzieht, ist Gegenstand der Untersuchung:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O) HN + H_2O.$$

Da diese Reaction quantitativ nicht erforscht ist, so war nothwendig, den Einfluss der physikalischen, so wie der chemischen Factoren auf dieselbe zu untersuchen. Von den ersteren habe ich nur den Einfluss der Temperatur, von den letzteren einstweilen nur den Einfluss der chemischen Masse studirt. Die Homogenität der Lösung, die Constanz der Temperatur, bei der die Einwirkung zu Stande kommt, sowie der Anzahl der auf einander wirkenden Moleküle Anilin und Essigsäure — alle diese Bedingungen sind bei den Versuchen beibehalten worden.

Die Experimentalmethode ist die nämliche, welche ich bei der Untersuchung der Aetherbildung angewandt habe. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure wurden in kleinen Kölbchen mit Glasstöpseln bereitet. Zuerst wurde eine Quantität Anilin auf einer feinen Wage abgewogen; die ihr entsprechende Quantität Essigsäure wurde aus einer in $^1/_{20}$ Ccm.

getheilter Pipette zugegeben, zuletzt tropfenweise. Auch bei verhältnissmässig kleinen Mengen kann man auf diese Weise die Mischungen sehr genau herstellen. Die Mischung wird in Glasröhrchen eingeschmolzen und im Wasser- oder Glycerinbade bei constanter Temperatur erwärmt. Alle Manipulationen wurden so ausgeführt, wie bei der Untersuchung der zusammengesetzten Aether.

In bestimmten Zeitintervallen wurden die Röhrchen untersucht. Um den Gang der Reaction:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O) HN + H_2O$$

quantitativ verfolgen zu können, genügt es, einen der vier Körper, welche in dieser Gleichung vorkommen, zu bestimmen, um auch das Gewicht aller anderen zu kennen. Folgender Gedankengang führte mich zur gewünschten Untersuchungsmethode: Anilin giebt keine alkalische Reaction mit Lakmus, Rosolsäure, sowie Phenolphtaleïn; Anilinsalze zeigen in wässriger, sowie alkoholischer Lösung eine saure Reaction. Könnte das titrirte Barytwasser aus dem essigsauren Anilin die Essigsäure vollständig verdrängen, so würde der erste Tropfen überschüssigen Barytwassers eine alkalische Reaction (in Gegenwart z. B. von Phenolphtaleïn) hervorrufen. Folgende Versuche beweisen, dass dieses in der That der Fall ist, wobei als Indicator immer Phenolphtaleïn angewandt wurde.[1])

0,4085 Grm. Mischung, enthaltend 0,2484 Grm. Anilin und 0,1601 Grm. Essigsäure, gaben beim Titriren 0,1605 Grm. Essigsäure = 100,27 pCt. Der Versuch wurde in alkoholischer Lösung (95 %) ausgeführt.

0,461 Grm., enthaltend 0,2802 Grm. Anilin und 0,1808 Grm. Essigsäure, gaben 0,1804 Grm. Essigsäure = 99,81 pCt. Beim Titriren wurde das essigsaure Anilin in wenig Wasser gelöst und Alkohol hinzugefügt.

0,4685 Grm., enthaltend 0,2848 Grm. Anilin und 0,1837 Grm. Essigsäure, gaben 0,1838 Grm. Essigsäure = 100,05 pCt. Titrirt wurde wie beim vorhergehenden Versuch.

Bei der Uebereinstimmung der Resultate hielt ich weitere Versuche für unnöthig. Baryt verdrängt Anilin voll-

[1]) Bei den alkalimetrischen Versuchen muss das Phenolphtaleïn vollkommen rein sein, damit die Empfindlichkeit am grössten ist.

ständig; im Mittel geben die angeführten Analysen 100,05 pCt. statt 100 pCt. Essigsäure.

Sodann wurde zur Untersuchung vorgeschritten. Die Ergebnisse der letzteren werden in vier Abschnitten gegeben, deren Inhalt folgender ist:

I. Die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids und der Einfluss der Temperatur auf dieselbe.

II. Beweise des Vorhandenseins einer Grenze bei der Bildung des Acetanilids aus der Essigsäure und dem Anilin, und die Veränderungen der Grenze mit der Temperatur.

III. Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.

IV. Ueber den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Vertheilung, sowie Aenderung der Geschwindigkeit und Grenze der Acetanilidbildung.

I.

Das zu den Versuchen dienende Anilin war theils aus reinem Acetanilid dargestellt, theils als reines Anilin aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Dasselbe wurde mit Wasserdampf überdestillirt und fractionirt. Ein kleiner Unterschied im Kochpunkte fand statt zwischen diesen beiden Sorten Anilin; das erstere siedet bei 183,5°, das letztere bei 184,5°. In Schichten von etwa 1 Cm. Dicke war dieses Anilin vollkommen wasserklar; bei dickeren Schichten erschien es schwach gelblich gefärbt. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren in einem dunklen Schrank blieb das Anilin wasserklar während der ganzen Dauer der Versuche (etwa sechs Monate). Die Reinheit der angewandten Essigsäure beweisen die oben angeführten Analysen. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure färben sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur bräunlich. Dieser Umstand hindert nicht die Bestimmung der Essigsäure; da die Versuche regelmässig gut stimmende Daten liefern, so scheint mir, dass die in äusserst geringem Grade stattfindende Harzbildung kaum von Belang ist.

Bei der Beschreibung der Versuche werde ich das Wort

Amidirung der Basen und Säuren gebrauchen, um die Reaction der Bildung des Amids zu bezeichnen in ähnlichem Sinne, wie man das Wort Aetherificirung der Alkohole und Säuren gebraucht. In den Tabellen werden die Factoren der Mischungen angegeben, um durch den Vergleich mit den theoretischen Factoren den bei der Mischung begangenen Fehler zu bezeichnen.

Vorerst werde ich die Versuche, welche bei 155° ausgeführt waren, beschreiben, da bei dieser Temperatur die Reaction des Anilins auf die Essigsäure am vollständigsten untersucht ist.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 155°.

Factor = 0,3921.

Serien.	Factoren.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.	12 Stdn.
1	0,3923	57,13	—	—	—	—
2	0,3925	59,35	—	—	—	—
3	0,3924	57,77	—	—	—	—
4	0,3921	59,30	—	—	—	—
5	0,3919	57,85	—	—	—	—
6	0,3924	—	65,86	73,61	77,30	78,12

	24 Stdn.	48 Stdn.	120 Stdn.	168 Stdn.	240 Stdn.
2	—	—	—	79,97	79,64
5	—	—	79,68	—	—
6	79,17	79,77	—	—	79,40

Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung, die Geschwindigkeit am Ende der ersten Stunde, ist im Mittel = 58,28 pCt.; mehr als die Hälfte des Anilins und der Essigsäure sind schon nach Verlauf der ersten Stunde in Acetanilid übergeführt. Nach 24stündigem Erhitzen tritt ein Stillstand ein.

Auf der Figur 1 (Tafel I) sind die Resultate dieser Versuche graphisch dargestellt dadurch, dass man auf der Axe der Abscissen die Stunden, auf der der Ordinaten die Procente des in Acetanilid umgewandelten Anilins (resp. der Essigsäure) abgetragen hat.

Die erhaltene Curve stellt dieselbe Form dar, wie diejenige der Bildung der zusammengesetzten Aether aus Alkohol und Säure. Vom Nullpunkte des Coordinatensystems

steigt die Curve sehr rasch auf, um nach 24 Stunden der Abscissenaxe parallel zu werden. Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung ist folgende: die grösste Geschwindigkeit findet in der ersten Stunde statt, sodann fällt dieselbe sehr rasch, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Absolute Geschwindigkeit
der 1. Stunde	58,28 pCt. in der Stunde
„ 2. „	7,58 „ „ „ „
„ 3. u. 4. Stunde	3,87 „ „ „ „
von der 4. bis zur 8. Stunde	0,92 „ „ „ „
„ „ 8. „ „ 12. „	0,20 „ „ „ „

Nach 12 Stunden wird die Amidirung schon sehr gering.

Die relative Geschwindigkeit der Amidirung, die Geschwindigkeit, welche nicht auf 100 Thle. Anilin und Essigsäure, welche in Arbeit genommen werden, berechnet ist, sondern auf 79,68 Thle. Anilin und Essigsäure, welche überhaupt an der Reaction theilnehmen können — zeigt eine ähnliche Veränderung, wie die absolute Geschwindigkeit. Die relative Anfangsgeschwindigkeit ist = 73,14 pCt.; sodann fällt dieselbe stark. In der zweiten Stunde ist sie 9,51 pCt., am Ende der dritten Stunde nur 4,86 u. s. w.

Die grosse Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung hat mich bewogen, die Acetanilidbildung während der ersten Stunde näher zu untersuchen. Eine zweite Ursache, welche das nämliche als wünschenswerth erscheinen liess, ist die, dass die der Acetanilidbildung entgegengesetzte Reaction, die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser, wie wir weiter sehen werden, während dieser Periode so unbedeutend ist, dass die erhaltenen Zahlen auch wirklich der Acetanilidbildung allein entsprechen.

Um während der ersten Minuten den Verlauf der Reaction untersuchen zu können, habe ich mich einer mir von Herrn Mendelejeff geliehenen Secundenuhr bedient. Der Versuch ward wie gewöhnlich ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

No.	1 Minute	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.
3	1,80	5,03	7,86	9,50	12,30	25,30
4	1,89	4,68	7,69	10,78	—	25,42

No.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Stunde.
1	34,86	—	—	57,13
2	34,57	48,18	—	59,35
3	—	—	51,10	57,77
4	—	—	—	59,30
5	—	47,23	52,42	57,85

Zur richtigen Beurtheilung dieser Zahlen möchte ich noch einige Einzelheiten des Versuchs anführen. Die Zeit wurde derart bestimmt, dass der Laboratoriumsdiener, welcher mir bei diesen Arbeiten behülflich war, laut die Secunden zählte. Als sechzig ausgerufen wurde, so wurden die zubereiteten Röhrchen, die bereits in unmittelbarer Nähe des Apparates gehalten wurden, rasch in's Bad eingesenkt, oder aus demselben herausgenommen und in kaltes Wasser eingesenkt. Der Fehler, welcher in der Bestimmung der Zeit begangen, ist $^1/_4$ oder höchstens $^1/_2$ Secunde. Ob nun die Röhrchen rasch genug die Temperatur des Bades annehmen, um so kleine Zeitintervalle der Wechselwirkung zu bestimmen, davon geben folgende Data Zeugniss. Die Röhrchen waren aus verhältnissmässig dünnwandigem Glase angefertigt. Das Gewicht des Röhrchens sammt den Substanzen war von 1—1,5 Grm. Bei so kleiner Masse muss Erwärmen, sowie Erkalten sehr rasch erfolgen. Folgender directer Versuch bestätigt das Gesagte. Ich nahm ein Röhrchen von denselben Dimensionen, wie es zu dem Versuche gebraucht wurde, und liess den langen Hals nicht zugeschmolzen. Nachdem das Röhrchen mit Anilin gefüllt war, wurde an dem Hals des Röhrchens eine Millimeterscala angebracht und in's Bad eingesenkt. Die Ausdehnung des Anilins liess erkennen, ob die Annahme der Temperatur rasch genug erfolgt. Es hat sich ergeben, dass zu Ende der ersten Secunde die Ausdehnung fast beendigt ist, und in der zweiten Secunde sind kaum bemerkbare Veränderungen des Volums vom Anilin zu beobachten. Die Gemenge von Anilin und Essigsäure waren zu den Versuchen immer frisch bereitet.

Zum besseren Verständniss der gewonnenen Resultate ist auf Tafel I Fig. 2 eine graphische Darstellung gegeben, welche auf dieselbe Weise construirt ist, wie die vorige; die

Abscissenaxe stellt die Minuten, die Ordinatenaxe die Procente von (amidirter) Essigsäure und Anilin.

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung während der ersten Stunde ist in der Hinsicht ähnlich der gefundenen Vertheilung der Geschwindigkeit während der ganzen Reaction, dass auch in diesem Falle das Maximum der Acetanilidbildung immer in die ersten Zeiteinheiten fällt. Zum Beispiel sind in der ersten halben Stunde 47,70 pCt. in Acetanilid verwandelt, in der zweiten halben Stunde dagegen nicht mehr als 10,58 pCt. In den ersten 15 Minuten amidiren sich 34,71 pCt. Anilin und Essigsäure, in den zweiten 15 Minuten 13.99 pCt. Je mehr wir dem Anfange der Reaction uns nähern, desto kleiner werden diese Unterschiede. Folgende Tabelle giebt an, wie viel Anilin und Essigsäure amidirt werden in einer Minute, während der ersten Stunde. Wo mehrere Versuche vorliegen, sind Mittelzahlen gegeben.

In der	1.	Minute	werden	1,84	pCt.	amidirt.						
„ „	2.	„	„	3,01	„	„						
„ „	3.	„	„	2,92	„	„						
„ „	4.	„	„	2,37	„	„						
„ „	5.	„	„	2,16	„	„						
Von der	5.	bis zur	10.	„	„	2,16	„	in der	Minute	amidirt.		
„ „	10.	„ „	15.	„	„	1,88	„	„	„	„	„	
„ „	15.	„ „	30.	„	„	0,86	„	„	„	„	„	
„ „	30.	„ „	45.	„	„	0,27	„	„	„	„	„	
„ „	45.	„ „	60.	„	„	0,43	„	„	„	„	„	

Ausser einigen wenigen Abweichungen, die gewiss der kleinen Anzahl der Versuche (z. B. für 5 Minuten liegt nur ein Versuch vor) zuzuschreiben sind, zeigt die Tabelle, dass bei constanter Temperatur mit der Zeit die Geschwindigkeit der Amidirung sich vermindert. Zunächst ist die Verminderung nicht gross, aber doch ist schon nach 10 Minuten die Quantität des sich bildenden Acetanilids nur $^2/_3$ der anfänglichen, nach 15 Minuten nur $^1/_3$, nach einer Stunde nur $^1/_8$ in derselben Zeiteinheit.

In Anbetracht dieser Resultate sollte man glauben, dass die erste Minute der Reaction das Maximum der Amidirung

vorstellen muss. Indessen zeigt die Tabelle, dass dieses nicht der Fall ist. Das Maximum fällt auf die zweite und die dritte Minute. Für jede der ersten vier Minuten sind immer zwei, und zwar recht gut stimmende Versuche vorhanden, so dass diese scheinbar unregelmässige Amidirung nicht Versuchsfehlern zuzuschreiben ist. Bei der Einwirkung des Anilins auf die Essigsäure findet man dasselbe, was Berthelot und Péan de St. Gilles bei einigen Aetherificirungsversuchen beobachtet haben, wieder. So z. B. fällt das Maximum der Aetherificirung der Isovaleriansäure und des Aethylalkohols bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die ersten Tage, sondern auf die folgenden. Die angeführten Autoren meinen, es müsse eine gewisse Trägheit zuerst überwunden werden, damit die Reaction mit der ihr eigenthümlichen Geschwindigkeit fortschreite.[1]) Auch bei der Untersuchung der Aetherificirung der Alkohole und Säuren, bei Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln treffen die genannten Forscher ebenfalls auf dieselbe Erscheinung und meinen, dass dieselbe in den Fällen zum Vorschein komme, wo die Reaction (durch die niedrige Temperatur oder durch die Gegenwart von Lösungsmitteln) geschwächt ist.[2]) Meine Versuche zeigen, dass die Erscheinung eine allgemeinere ist; sie ist auch unter den für die Reaction geeignetsten Bedingungen zu beobachten, wenn man die Zeitintervalle, bei denen man die Reaction erforscht, genügend klein macht, was Berthelot und Péan de St. Gilbs nicht thaten; daher kann ihre angeführte Meinung kaum als bewiesen gelten.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Amidirung des Anilins und der Essigsäure zu studiren, wurden noch Versuche bei 125° und bei 100° ausgeführt.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 125°.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	15 Min.	30 Min.	1 Stde.	2 Stdn.
6	0,3924	12,27	22,58	33,19	—
7	0,3921	—	—	—	49,89

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 26.
[2]) A. a. O. S. 65.

	12 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
7	73,51	79,00	82,99	83,23	83,13

Die Vertheilung der Geschwindigkeit ist ähnlich der bei 155° beobachteten. Die grössten Mengen Acetanilid werden in den ersten Zeiteinheiten gebildet, sodann vermindert sich die Geschwindigkeit und wird endlich Null. Dasselbe kann man von den folgenden Versuchen sagen, welche bei 100° ausgeführt sind.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 100°.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.
8	0,3910	14,25	25,62	34,67	49,32
9	0,3924	—	—	—	—

	12 Stdn.	24 Stdn.	36 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.
8	54,97	—	71,27	74,31	—
9	—	66,62	—	—	78,43

96 Stdn.	144 Stdn.	240 Stdn.	312 Stdn.	384 Stdn.	456 Stdn.
80,81	—	85,07	—	—	—
—	82,48	84,20	84,93	84,91	85,31

Im Anschluss an diese Versuche fügen wir noch die Untersuchung der Bildung von Acetanilid bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	Tage.	Proc. d. Amidirg.
10	0,3921	2	1,13
		5	5,44
		12	8,22
		31	12,25
		59	25,54
		137	43,77

Auch in dieser Reihe lässt sich die Beschleunigung der Reaction erkennen. In den ersten beiden Tagen werden 0,56 pCt. pro Tag amidirt; in den folgenden drei Tagen

aber 1,43 pCt. pro Tag; dann fällt die tägliche Anilidbildung auf 0,37 pCt. zwischen dem 5. und dem 12. Tage.

Wir wollen jetzt die gewonnenen Resultate vergleichen, um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung des Acetanilids klarer darzulegen.

Die Wechselwirkung zwischen dem Anilin und der Essigsäure fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Essigsaures Anilin kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, aufbewahrt werden. Acetanilid bildet sich, wennschon zunächst in sehr kleiner Menge. Nach vier Monaten ist die Hälfte des Anilids gebildet, welches unter diesen Umständen entstehen kann.

Die Temperaturerhöhung hat eine grössere Amidirungsgeschwindigkeit zu Folge. In allen Fällen, bei jeder Temperatur, ist die Geschwindigkeit auf dieselbe Weise während der ganzen Dauer der Reaction vertheilt. Die grösste Geschwindigkeit ist immer zu Anfang der Reaction (wobei eine vorübergehende Beschleunigung zu beobachten ist), sodann vermindert sie sich allmählich und wird zuletzt gleich Null. Die Zeit, die erforderlich ist, sogar unter den günstigsten Bedingungen die Reaction zu Ende zu führen, rechnet man nach Stunden; sie ändert sich im Zusammenhange mit der Temperatur.

Um die Bildung des Acetanilids bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, werden folgende zwei Zusammenstellungen genügen, von denen eine die Zeit angiebt, welche bei verschiedenen Temperaturen nöthig ist, um eine bestimmte Gewichtsmenge Acetanilid zu bilden; die andere Zusammenstellung giebt die Menge Acetanilid an, welche sich in einer bestimmten Zeit bildet. In beiden Fällen ist es rathsam, die Einheiten nicht zu gross zu wählen, da alsdann die Verschiedenheiten am grössten ausfallen.

Die folgende Zusammenstellung giebt bei verschiedenen Temperaturen die Zeit an, die erforderlich ist, um etwa 12 pCt. Acetanilid zu bilden.

Temperatur.	Zeit.	Proc. d. Amidirung.
Zimmertemperatur	31 Tage	12,25
100°	1 Stunde	14,25
125°	15 Minuten	12,27
155°	5 „	12,30

Um die angegebene Menge Acetanilid zu bilden, ist also bei 125° dreimal so viel Zeit nöthig, bei 100° 12 Mal so viel, bei der Zimmertemperatur ungefähr 9000 Mal so viel Zeit, als bei 155°. Das Verhältniss des Zeitaufwandes ist kein constantes, sondern es ändert sich, und mitunter stark, je nach den Quantitäten Acetanilid, deren Bildung man in Vergleich zieht.

Zur zweiten Zusammenstellung wird als Zeiteinheit eine Stunde gewählt, und somit bei verschiedenen Temperaturen die Anfangsgeschwindigkeit der Acetanilidbildung verglichen:

Temperatur.	Anfangsgeschwindigkeit.
100°	14,25
125°	33,19
155°	58,28

Bei 125° bildet sich mehr als doppelt so viel, bei 155° mehr als viermal so viel Anilid, als bei 100°. Auch ist dieses Verhältniss kein constantes; wo man kleinere Zeitintervalle vergleichen kann, da sind die Unterschiede grösser und zeigen einen grösseren Einfluss der höheren Temperatur.

Temperatur.	30 Minuten.	15 Minuten.
125°	22,58	12,27
155°	47,70	34,71

Hier ist das Verhältniss 1:2 und sogar 1:3, bei dem Vergleich der Anfangsgeschwindigkeit aber nur 1:1,75.

Schliesslich sei ein Vergleich zwischen der Amidirungs- und der Aetherificirungsgeschwindigkeit der Essigsäure angestellt; die Fähigkeit der Essigsäure, einerseits mit Anilin, andererseits mit Aethylalkohol und Phenol, unter Eliminirung von Wasser, Anilid resp. Aether zu bilden, soll also verglichen werden.

Folgende Gleichungen erläutern die Reactionen:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O)HN + H_2O.$$
$$C_2H_5 (HO) + C_2H_4O_2 = C_2H_5 (C_2H_3O)O + H_2O.$$
$$C_6H_5 (HO) + C_2H_4O_2 = C_6H_5 (C_2H_3O)O + H_2O.$$

Zeit.	Temperatur.	Aethylacetat.	Phenylacetat.	Acetanilid.
1 Stunde	155°	46,95	1,11	58,28
4 Stunden	155°	63,72	1,38	73,61
4 „	100°	25,8	—	34,67
8 „	100°	41,2	—	49,82

Die Data für die Bildung von Aethylacetat bei 100° sind den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles entnommen, die anderen sind Versuche von mir und stellen Procente der amidirten, resp. ätherificirten Essigsäure dar. Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Amidirung der Essigsäure viel schneller erfolgt, als ihre Aetherificirung, sogar wenn man zum Vergleich die normalen primären Alkohole nimmt, deren Geschwindigkeiten, sowie Grenzen der Aetherificirung unter allen Alkoholen die höchsten sind. Für das phenolessigsaure System, welches man vielleicht eher mit dem anilinessigsauren System vergleichen könnte, ist ein solcher Vergleich noch unvortheilhafter.

II.

Wie bei der Aetherbildung aus Alkoholen und Säuren zwei entgegengesetzte Reactionen stattfinden — die Bildung des Aethers und dessen Zersetzung durch Wasser —, so auch bei der Anilidbildung. Die eben untersuchte Geschwindigkeit der Anilidbildung war die differentielle Geschwindigkeit der Bildung des Anilids und dessen Zersetzung durch das gebildete Wasser. Die Gleichheit der Geschwindigkeiten dieser beiden Reactionen führt das anilinessigsaure System zum Gleichgewicht, es tritt eine Grenze der Acetanilidbildung ein.

Das Vorhandensein einer Grenze bei der Wechselwirkung des Anilins und der Essigsäure zu constatiren, ist nicht schwierig. Jede der oben angeführten Versuchsreihen (ausser der nicht beendeten, bei Zimmertemperatur ausgeführten Reihe) zeigt, dass die Acetanilidbildung zum Stillstand kommt.

Da indessen die Grenzen sich ungleich bei verschiedenen Temperaturen erweisen, so glaubte ich noch durch folgende Versuche, welche bei 135° und 145° ausgeführt sind, dieses bekräftigen zu müssen.

Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 135°.

Factor = 0,3921.

No.	Factor.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
11	0,3921	82,30	82,25	82,65

Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 145°.

No.	Factor.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
12	0,3921	81,26	81,23	81,17

Wie bei den vorherigen Reihen der Versuche sind auch hier die Grenzen bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Folgende Tabelle enthält sämmtliche ermittelte Grenzen:

Temperatur.	Grenzen.
100°	85,05 pCt.
125°	83,11 „
135°	82,39 „
145°	81,22 „
155°	79,68 „

Bei der grossen Uebereinstimmung der einzelnen Versuche und der grossen Verschiedenheit der Grenzen bei verschiedenen Temperaturen kann diese Verschiedenheit als bewiesen betrachtet werden.

Dass ich ausführlich die Verschiedenheit der Grenzen der Acetanilidbildung bei verschiedenen Temperaturen erörtert habe, hat seinen Grund darin, dass Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Versuchen über die Aetherbildung die Gleichheit der Grenze der Aetherbildung bei verschiedenen Temperaturen ermittelten. Wenn man solche begrenzte Reactionen, wie die angeführten, untersucht, so können theoretisch betrachtet beide Fälle, die Constanz, sowie die Verschiedenheit der Grenze, vorkommen.

Wie schon mehrmals gesagt, ist die Grenze bei der Wechselwirkung zweier Körper bei constanter Temperatur durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Reactionen bedingt. Denken wir uns, dass die

Temperatur verändert ist; wenn sie die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen gleichmässig verändert hat, so kann die Grenze nicht variiren. Dieses ist bei der Aetherbildung der Fall. Die Temperatur kann aber die Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reactionen in verschiedener Weise verändern; sodann wird die Grenze mit der Temperatur variiren. Dieses ist der Fall bei der Bildung des Acetanilids, und eine nähere Betrachtung, wie die Grenzen sich mit der Temperatur verändern, wird uns zeigen, welche der beiden entgegengesetzten Reactionen an Geschwindigkeit stärker, als die andere, zunimmt.

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, erniedrigen sich die Grenzen mit steigender Temperatur. Zunächst ist diese Erniedrigung gering, jedoch von 125° an haben wir für je 10° folgende Decremente der Grenze: 0,72 pCt., 1,17 pCt. und 1,54 pCt. Die letzte grösste Differenz entspricht dem Temperaturintervall von 145°—155°. Diese Data beweisen, dass die Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser erhöht und um so mehr, je höher die Temperatur steigt. In dem Maasse, als die Zersetzung des Acetanilids überhand nimmt, erniedrigen sich die Grenzen, wenn die Temperatur der Einwirkung des Anilins auf die Essigsäure steigt.

III.

Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser:

$$C_6H_5 \cdot (C_2H_3O)HN + H_2O = C_6H_5 \cdot H_2N + C_2H_4O_2,$$

sorgfältig zu studiren, ist mir nicht gelungen, wegen der Einwirkung von Wasser auf das Glas der Röhrchen bei der Versuchstemperatur. Die Versuche werden dadurch inexact, ja sogar unmöglich, denn nach langem Erwärmen zerfallen die Röhrchen. Ich habe diesem Uebelstand vorzubeugen gesucht durch Zusetzen von $^1/_{1000}$ Essigsäure zum Wasser. Bei kleinen Quantitäten Wasser (von 25—30 Mgrm.), welche man für jeden Versuch nimmt, lässt sich eine solche kleine Zugabe von Essigsäure nicht bestimmen. Diese Modification hat aber wenig genützt, und von einigen Dutzenden Röhrchen konnten nur zwei nach ziemlich langem Erwärmen untersucht werden.

Zunächst wurde Acetanilid im Röhrchen abgewogen, dann die nöthige Quantität Wasser zugegeben, das Röhrchen zugeschmolzen und wieder gewogen. Es wurden moleculare Verhältnisse von Acetanilid und Wasser genommen, und die Einwirkung bei 155° vollzogen. Mehrere Male wurden die Röhrchen nach einigen Stunden untersucht, jedoch keine Einwirkung constatirt; vielleicht war die abgespaltene Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Wie gesagt, nur zwei Röhrchen (beide mit $^1/_{1000}$ Essigsäure), welche genügend lange erhitzt waren, gaben folgendes Resultat:

1. Gemenge: 1 Mol. Acetanilid und 1,03 Mol. Wasser. 72 Stunden bei 155°. Zersetzt 19,75 pCt. Acetanilid, folglich unzersetzt gebliebenes Acetanilid (oder die Grenze) = 80,25 pCt.

2. Moleculare Quantitäten Acetanilid und Wasser. 192 Stunden bei 155°. Zersetzt 19,57 Acetanilid. Grenze = 80,43 pCt.

Die Schwierigkeit dieser Versuche und ihre geringere Genauigkeit erklärten zur Genüge die kleine Abweichung von etwa 0,5 pCt. bezüglich der Grenze. Bei dem entgegengesetzten System von Anilin und Essigsäure wurden für die Grenze 79,68 pCt. gefunden. Gewiss könnte man die Wirkung von Wasser bei diesen Versuchen dadurch unschädlich machen, dass man die Untersuchung des Systems:

$$C_6H_5.(C_2H_3O)HN + H_2O + C_2H_4O_2$$

ausführte. Dieses habe ich jedoch nicht ausgeführt, weil das entgegengesetzte System: $1\,C_6H_5.H_2N + 2\,C_2H_4O_2$ bei der Untersuchung, wie wir sogleich sehen werden, eine zu hohe Grenze (96,88 pCt.) gab, und somit die zersetzte Menge Acetanilid in diesem Falle nur 3,12 pCt. betragen konnte.

IV.

In diesem Abschnitt werde ich den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Vertheilung, sowie auf die Aenderung der Geschwindigkeit der Amidirung und deren Grenze besprechen.

1. Ueberschuss von Anilin. Bei allen hierher gehörigen Versuchen bleibt die Essigsäure immer im Verhältniss von 1 Mol. zu den sich vermehrenden Molekülen von

Anilin. Die folgende Tabelle zeigt, wie viel Procent Essigsäure in Acetanilid übergeführt sind. Wie viel Anilin in Acetanilid verwandelt wird, ist in der Tabelle nicht angegeben; dieses kann aber leicht aus den gegebenen Procentzahlen ermittelt werden. So ist bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Essigsäure die amidirte Menge Anilin um die Hälfte geringer, als die Procentzahl der Essigsäure; bei der Wechselwirkung von 3 Mol. Anilin ist sie $^1/_3$ der angegebenen Procentzahl u. s. w. Alle Versuche sind bei 155° ausgeführt. Die diesbezüglichen Versuche, welche die Möglichkeit beweisen, die Essigsäure auch bei Ueberschuss von Anilin genau zu titriren, werde ich bei anderer Gelegenheit veröffentlichen.

	Moleküle Anilin	Factoren					
No.	auf 1 Mol. Essigs.	theoretischer.	Versuchsfactor.	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze. (216 Std.)
	1	—	—	34,71	58,28	79,17	79,68
13	2	0,2439	0,2438	28,71	57,92 58,00	91,40	91,28 92,02
14	3	0,1769	0,1759	23,45	57,59	94,18	94,61
15	4	0,1412	0,1382	—	52,43	92,53	96,17
16	8	0,0746	0,0744	17,13	43,60	86,23	96,88 97,57

Diese Tabelle zeigt einige interessante Einzelnheiten, die hervorgehoben werden müssen. Nimmt die Zahl der Moleküle des Anilins zu, so erhöht sich die Grenze zuerst rasch, sodann langsamer. Das zweite Molekül Anilin verursacht eine Erhöhung der Grenze um 11,89 pCt.; das dritte Molekül um 3,04 pCt.; das vierte um 1,56; die folgenden vier Moleküle Anilin zusammengenommen erhöhen die Grenze nur um 1,05 pCt. Die Wechselwirkung bleibt, auch in diesem letzten Falle, trotz grossen Ueberschusses an Anilin immer begrenzt, und nur 97,22 pCt. Essigsäure werden amidirt. Alles Angeführte konnte man nach den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles: „über den Einfluss der chemischen Masse der Alkohole und Säuren auf die Aetherificirung“ erwarten.

Die Geschwindigkeiten der angeführten Reactionen ergeben dagegen ganz unerwartete Resultate. Bei Gegenwart von überschüssigem Anilin vermindern sich die Geschwindigkeiten der Amidirung, und je grösser der Ueberschuss an Anilin, desto grösser ist die Verminderung. Sehr früh, schon bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin, ist die Verminderung während 15 Minuten zu bemerken. Aus den stündlichen Beobachtungen ergiebt sich eine solche Verminderung bei der Einwirkung von 3 Mol. Anilin. Die 24stündlichen Versuche geben zunächst eine Erhöhung, sodann aber, bei der Einwirkung von 4 Mol. Anilin, eine Verminderung der Geschwindigkeit. Ist einmal eine solche Verminderung eingetreten, so wird sie bei dem wachsenden Ueberschuss von Anilin immer intensiver. Auch in der Zeit, welche jedes System braucht, um an die Grenze zu gelangen, spricht sich die Verminderung der Geschwindigkeit aus; die Systeme mit 1, 2, 3 Mol. Anilin erreichen die Grenze binnen 24 Stunden, was bei 4, und hauptsächlich bei 8 Mol. Anilin nicht der Fall ist.

Man sollte meinen, dass beim Vermehren des einwirkenden Anilins auch die Fälle des Zusammentreffens der Moleküle der Essigsäure und des Anilins vermehrt seien; die Geschwindigkeit der Wechselwirkung müsste sich immer erhöhen. Die Versuche zeigen indessen, dass dem nicht so ist. Der Ueberschuss von Anilin wirkt in der nämlichen Weise, wie indifferente Lösungsmittel auf die Aetherificirung nach den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles. Die Verminderung der Geschwindigkeit durch indifferente Lösungsmittel ist begreiflich; unklar aber ist für mich, dass der Ueberschuss eines an der Reaction betheiligten Körpers ebenfalls eine solche hemmende Wirkung ausüben kann. Es muss angenommen werden, dass essigsaures Anilin als solches in der Lösung existirt, und der Ueberschuss von Anilin dem Uebergang desselben in Acetanilid hinderlich ist. Eine solche Wirkung ist nur dem Anilin, nicht der Essigsäure eigenthümlich.

2. Ueberschuss der Essigsäure. Die Menge des Anilins bleibt constant. Die folgende Tabelle giebt die Pro-

cente an, welche in Acetanilid übergeführt werden. Die Procente der amidirten Essigsäure kann man auf dieselbe Weise ermitteln, wie es oben bei dem Ueberschusse von Anilin angegeben war. Temperatur 155°.

	Moleküle Essigsäure auf 1 Mol. Anilin.	Factoren. theoretischer.	Factoren. Versuchsfactor.	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze.
No.							
	1	—	—	34,71	58,28	79,17	79,68
17	2	0,5633	0,5633	57,30	91,38	94,60	96,88
18	4	0,7207	0,7207	78,08	96,64	98,12	99,80

Der Ueberschuss an Essigsäure erhöht die Geschwindigkeit, sowie die Grenze der Amidirung des Anilins; bei 4 Mol. Essigsäure tritt alles Anilin in Wechselwirkung, die Reaction wird eine totale; es findet also keine Zersetzung des Acetanilids statt. Eine solche Wirkung der Essigsäure ist wahrscheinlich dem Vermögen derselben, mit Wasser ein Hydrat zu bilden, zuzuschreiben.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung des essigsauren Anilins gedenke ich zur Erforschung der Amidirung anderer Amine, die keine alkalische Reaction zeigen, zu verwenden. Solche Amine sind z. B. Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin u. a., sowie ihre Substitutionsprodukte. Die nämliche Methode ist schon von mir zur Untersuchung der reciproken Verdrängung der Basen in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt worden. Diese letzten Versuche, die ich baldigst zu veröffentlichen hoffe, zeigen, dass die Methode nicht nur bei den essigsauren Salzen sich bewährt, sondern überhaupt für die Bestimmung derjenigen Salze oben genannter Amine verwendet werden kann, deren Säure sich alkalimetrisch genau bestimmen lässt.

St. Petersburg, Ende Juni 1882.

Die Hydrate des Berylloxyds;

von

J. M. van Bemmelen.

Bei meinen Untersuchungen[1]) über die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von SiO_2, MnO_2 und SnO_2, sowie über die Wirkungen, die sie in Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hervorbringen, stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung derselben keinen einfachen Formeln entspricht; sie ist sowohl abhängig von der Temperatur, als auch von der Art ihrer Bereitung. Der Molecularzustand ändert sich beim Trocknen und beim Erhitzen, und damit auch der Hydratwassergehalt.

Bei ähnlichen (später zu veröffentlichenden) Untersuchungen über die gelatinösen Hydrate des Eisen-, Aluminium- und Chromoxyds ergab sich ein gleiches Resultat. Für diese Hydrate sind bis jetzt eine grosse Zahl unter einander abweichender Formeln gegeben.

Aus allen Beobachtungen drängte sich mir die Betrachtung auf, dass solche, aus ihren Lösungen colloïdal abgeschiedene Hydrate noch in keinen dauernden Gleichgewichtszustand gekommen sind — dass sie sowohl beim Trocknen (ohne Temperaturerhöhung), als auch beim Erwärmen sich allmählich ändern, — dass sie also fast nie homogen sind, und dadurch scheinbar dem Gesetze der einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechen. Jedoch scheint es, dass sie unter bestimmten Umständen in einen solchen Zustand gebracht werden können, dass sie nicht allein ganz homogen werden, sondern auch chemische Verbindungen (in unserem Falle Hydrate) repräsentiren, die innerhalb weiter aus einander liegender Temperaturgrenzen beständig und nach einer einfachen Formel zusammengesetzt

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 324 u. 379; auch Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1467.

sind. In dieser Hinsicht sind die oben erwähnten Hydrate noch nicht untersucht.

Im Berylloxydhydrat glaube ich eine Substanz gefunden zu haben, die für meine Ansicht einen Beweis liefert. Es ist dieses vielleicht um so mehr von Interesse, weil ein Streit darüber entstanden ist[1]), ob dem Hydrate die Formel $BeO.H_2O$ (der Magnesia und dem Kalk entsprechend), oder die Formel $Be_2O_3.3H_2O$ (den colloïdalen Hydraten des Aluminiumoxyds und der Erden analog) zukommt.

Die Zusammensetzung des Berylloxydhydrats ist bis jetzt noch nicht entscheidend festgestellt. Weeren[2]) fand für das Hydrat, welches aus einer Salzlösung durch Ammoniak niedergeschlagen wurde:

bei 100°—105° getrocknet, nach $4^1/_2$ Stunden $BeO.1{,}07\,H_2O$
„ 100°—105° „ „ 25 „ $BeO.1{,}01\,H_2O$
Schaffgotsch[3]) hatte früher gefunden: $BeO.1{,}33\,H_2O$

Weeren's Substanz ist jedoch nicht rein gewesen; sie enthielt Kohlensäure. Auch verlor sie zwischen 105° und 150° fortwährend Wasser (und Kohlensäure?), und wurde zu $BeO.{}^3/_4\,H_2O$. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthielt sie mehr als ein Molekül Hydratwasser (1,5 Mol. H_2O).

Es leuchtet jetzt ein, dass die damalige Annahme, dass die Zusammensetzung bei 100° die wahre Zusammensetzung der Verbindung ist, und dass das mehrere Wasser, unter 100° in trockner Luft gebunden gebliebene, hygroskopisches Wasser sein sollte, unhaltbar ist; um so mehr, da über 100° schon eine weitere Zersetzung anfängt. Es würde daraus eher folgern, dass die Zusammensetzung des Hydrats keine constante ist, sondern mit der Temperatur variirt. Später hat Atterberg[4]) das Hydrat untersucht. Seine Mittheilungen geben keine Garantie, dass er eine constante Zu-

[1]) Nilson und Petterson, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 381, 906; 13, 1451, 2035. L. Meyer, das. 11, 576; 13, 1780. Reynolds, Chem. News 42, 273.

[2]) Pogg. Ann. 92, 91.

[3]) Das. 50, 188.

[4]) Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. 12, No. 5, 1 (1873).

sammensetzung erreicht hat, obgleich er der erste war, welcher den Kohlensäuregehalt bestimmte. Er presste den feuchten Niederschlag aus und unterwarf ihn einem warmen, trocknen Luftstrome.

Er erhielt in zwei Präparaten:

$BeO.3{,}48\,H_2O$ nebst 0,07 Mol. CO_2
$BeO.3{,}38\,H_2O$ „ 0,037 „ CO_2.

Seine Formel $3(BeO.H_2O).7\,H_2O$ ist ganz willkürlich.

Bei 100° fand er $BeO.1{,}04\,(H_2O)$ (nur eine Analyse).

Wurde das Hydrat bereitet durch Lösen des gefällten Hydrats in Kali, und Kochen nach Verdünnung mit Wasser, wobei es sich wieder abschied, so erhielten:

Weeren 1,04 und 1,15 Mol. H_2O
Atterberg 1,35 Mol. H_2O (noch kalihaltig: 0,4 %).

Die Zusammensetzung des Berylloxydhydrats ist also noch ganz unsicher.

Bei einer ausführlichen Untersuchung des Hydrats, welches 1) aus einem Salze durch Ammoniak gefällt, 2) aus der Kalilösung durch Verdünnen mit Wasser und Kochen abgeschieden war, hat sich ergeben, dass auf diese Weise zwei verschiedene Hydrate erhalten werden, die ich α und β nenne.

Bereitung des gelatinösen Hydrats β. Berylloxydhydrat (von Trommsdorff) wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak fast neutralisirt; beim Erhitzen schied sich alles Eisenoxyd mit etwas Berylloxyd ab. Hierauf wurde das Filtrat in concentrirte Ammonium-Carbonat-Lösung gegossen und von einem sich nicht lösenden Theil abfiltrirt. Das Filtrat wurde in einer grossen Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure behandelt unter Zusatz von Fluorkalium. Nachdem dann in heissem Wasser gelöst und nochmals von einem gebliebenen Rückstand durch einen Platintrichter filtrirt war, schied sich beim Abkühlen das Doppelsalz von Fluorberyllkalium aus, welches mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Lösung des Sulfats wurde mit Ammoniak niedergeschlagen und in einem von der Luft abgeschlossenen Apparat unter Mithülfe eines Linnemann'-

schen Hahns mit kaltem Wasser ausgewaschen. Diese Operation war sehr langwierig.

Die Substanz wurde sodann in einem Strome kohlensäurefreier Luft getrocknet und möglichst fein zerrieben.

Dem ungeachtet wurde bei der Analyse dieses Pulvers die Zusammensetzung[1]): $BeO.1{,}61(H_2O).0{,}025(CO_2)$ gefunden, so dass eine Aufnahme von Kohlensäure nicht ganz vermieden war.

Das an der Luft ausgewaschene und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Hydrat enthielt nicht bedeutend viel mehr Kohlensäure. Sobald die ausgewaschene Gallerte lufttrocken geworden war, wurde sie analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

$$BeO.2{,}63(H_2O).0{,}05(CO_2).^{2})$$

Bereitung des Hydrates α (körnig). Das Hydrat β wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Kali niedergeschlagen und durch ein Uebermaass davon gelöst; dann mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Eine körnige Substanz setzte sich bald ab, und wurde in einem eigens dazu construirten Apparat mit kochend heissem Wasser unter Abschluss der Luftkohlensäure ausgewaschen, was viel schneller von Statten ging, als beim gelatinösen Hydrate, und schon einen anderen Molecularzustand anzeigte. Dieses Hydrat war vollständig frei von Kohlensäure.[3])

---

[1]) Gefunden:

BeO	52,96
H_2O	45,05
CO_2	1,99
	100,00

[2]) Gefunden:

BeO	33,63
H_2O	63,42
CO_2	2,95
	100,00

[3]) 0,621 Grm. ergaben bei der Kohlensäurebestimmung nur 0,2 Mgrm. Gewichtszunahme im Natronkalkrohr.

Tabelle I. Gehalt an Hydratwasser des Berylloxydhydrats α (in Molekülen).

Tabelle I. Gehalt an Hydratwasser des Berylloxydhydrats α (in Molekülen).

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feuchten Raum bei Zimmertemperatur.	Im trockn. Raum bei Zimmertemperat.	100°	180°	204°	212°	215°—220°	235°	250°	265°	280°
Nach 100°	1,0	1,2 (nach 5 T.)	1,00	1,00	1,00	0,99 (nach 2 St.)	0,95 (nach 2 St.)	—	—	0,20 (nach 2 St.)	—	—
		1,5 [1] (6 W.)	—	—	1,00	—	—	0,54 (nach 3 St.) 0,18 (12 St.)	0,16 (nach 2 St.)	—	0,14 (nach 2 St.)	0,137 (nach 2 St.)
Nach 180°	1,0	1,3 (nach 5 T.) 1,5 (6 W.)	1,00	—	—	—	—	bei 220° 0,49 (nach ½ St.)	—	—	—	—
Nach 220° (kurze Erhitzung.)	0,5	1,5 (4 W.)	0,52	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 220°—280° (lange Erhitzung.)	0,137	1,2 (4 W.)	0,42 (nach 2 T.) 0,18 (4 W.)	0,18 0,18 [2]	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Glühen (Ofen Hempel) 3 Stunden.	0,00	0,07 (3 W.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

St. bedeutet Stunde, T. = Tage, W. = Woche. Der Zusatz nach bedeutet, dass die Operation nach der angegebenen Zeit unterbrochen wurde. Sonst, wo dieser Zusatz fehlt, ist die Operation wiederholt, bis die Zunahme oder Abnahme des Gewichts aufhörte, oder (im Falle des Erhitzens) wenigstens nach 3—4 Stunden nur einen Bruchtheil eines Milligramms betrug.

Die Zahlen, welche in den horizontalen Reihen neben einander stehen, betreffen dieselbe Menge Substanz, die den aufeinander folgenden Operationen ausgesetzt wurde, und deren Anfangszustand und Zusammensetzung in der 1. Spalte angegeben ist.

[1]) In Zimmerluft wurde die Zusammensetzung: $BeO . 1{,}05\,(H_2O)$.

[2]) Nach Digeriren mit Wasser blieb die Zusammensetzung im trocknen Raum ungeändert: $BeO . 0{,}18\,(H_2O)$.

Tabelle II. Gehalt an Hydratwasser des Berylloxydhydrates β (in Molekülen).
(Kohlensäurefrei berechnet.)

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feucht. Raume bei Zimmertemperat.	Im trockn. Raume bei Zimmertemperat.	50°	75°	100°	125°	150°	180°	190°—200°	215°—217°	220°—300°
				im trockn. Raum.		im trocknen Raume.						
An der Luft getrocknet	2,77	± 4,0 (20 T.)	1,44 (20 T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Verweilen im trocknen Raume	1,47	± 3,5 (40 T.)	1,47 (6 T.)	1,42 (nach 2 St.)	—	Im trockn. Raume 1,2 (7 St.)	—	1,02	0,995 (2½ St.)	0,995 (2 St.)	—	b. 240° 0,45 (nach 2 St.) b. 260° 0,42 (nach 2 St.)
			1,47 (6 T.)	1,39 (26 St.)	1,29 (11 St.)	1,18 (15 St.)	1,08 (14 St.)	1,02 (8 St.)	1,00[1] (11 St.)	1,00 (nach 2 St.)	0,56 (2 St.)	b. 280° 0,36 (nach 2 St.)
Nach 180°	1,0	± 1,8 (32 T.)	1,08 (3 T.)	—	—	1,05 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach 180° und Digest. m. Wass.	—	—	—	—	—	1,05						
Nach 220°	0,54	± 1,8 (20 T.)	0,68 (7 T.)	—	—	0,68 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach 300°	0,36	± 1,6 (8 T.)	0,48 (constant 1½ Jahr)	—	—	0,48 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach Glühhitze	0,00	± 1,1 (16 T.)	0,04	—	—	0,00	—	—	—	—	—	—
Idem nach Digestion m. Wass.	—	—	0,04									

[1]) Ein Theil dieser Substanz wurde analysirt. Gefunden: BeO . 0,986 H_2O . 0,014 CO_2. Also kohlensäurefrei berechnet (d. h. nach Abzug der Kohlensäure als kohlensaures Berylloxyd) ist die Zusammensetzung bei 180°: BeO . H_2O.

In den Tabellen I und II sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt. Die Versuchssubstanz wurde:

1) in einem dunklen Raum unter einer Glocke über Wasser gestellt und täglich gewogen. (Zahlen der zweiten Spalte: im feuchten Raume bei Zimmertemperatur.)

Die Substanz war auf einer gläsernen Schale in einer dünnen Schicht ausgebreitet. Unter diesen Umständen fand kein Niederschlag von Wassertropfen auf die Schale oder auf das Pulver statt.[1])

2) Ueber Schwefelsäure gestellt (Zahlen der dritten Spalte: im trocknen Raume bei Zimmertemperatur).

3) Im Luftbade auf eine constante Temperatur erhitzt (Zahlen der vierten und folgenden Spalten).

Die Substanz war in einem Wägefläschchen in einer dünnen Schicht enthalten. Bei allen Versuchen, die im trocknen Raume stattfanden, wurde ein Strom trockner und kohlensäurefreier Luft durch das Fläschchen geleitet. Die Bestimmung der Temperatur geschah durch zwei Thermometer, wovon der eine im Fläschchen, der andere ausserhalb desselben, in der Nähe seines Bodens, sich befand. Diese Thermometer differirten bei den Versuchen unter 200° nur um 1—2°.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Zahlen in den Tabellen erwäge man, dass die Menge der Versuchssubstanz immer so viel betrug, dass eine Differenz von 0,01 Mol. Hydratwasser einer Gewichtszunahme oder Abnahme von 3—4 Mgrm. entsprach.

I. Hydrat *α*.

Dieses bildet ein höchst feines Pulver. Es hat in einem trocknen Raume die Zusammensetzung: $BeO.H_2O$[2]), welche

[1]) Diese Methode ist ausführlicher beschrieben in meiner Abhandlung über die Hydrate der Zinn-, Silicium- und Mangan-Dioxyde in den „Archives Neerlandaises" **15**, 331.

[2])

	Gefunden.	Berechnet.
BeO	58,30	58,23
H_2O	41,70	41,77

Tabelle II. Gehalt an Hydratwasser des Berylloxydhydrates *β* (in Molekülen). (Kohlensäurefrei berechnet.)

bis 200° unverändert bleibt. Dann fängt aber eine Dissociation an, die ein Maximum bei ungefähr 215° zeigt. Die Zersetzung ist sehr gering zwischen 200° und 210°, aber über 210° und unter 220° — etwa bei 215° — steigt sie, so dass in verhältnissmässig kurzer Zeit ungefähr ein halbes Molekül ausgetrieben ist. Ich habe dieses wiederholt bestätigt. Die Dissociation geht bei dieser Temperatur noch weiter, aber sehr langsam, wie aus den folgenden Bestimmungen sich ergiebt:

Erhitzen bei 215°—220°.

	Mol. H_2O verloren.
Nach 2 Stunden	0,477
Nach weiteren 2 Stunden	0,178
„ „ 2 „	0,110
„ „ 2 „	0,033
„ „ 2 „	0,020
„ „ 2 „	0,002

Zusammen 0,82 H_2O. Es blieb $BeO . 0{,}18\,H_2O$ übrig.

Die Dissociation wird also äusserst gering, wenn die Zusammensetzung $5(BeO) . H_2O$ (ungefähr) erreicht ist. Auch bei 250°, 280°, 300° schreitet sie sehr langsam fort, so dass das letzte Zehntel-Molekül Hydratwasser erst bei Glühhitze, für einen kleinen Theil selbst erst bei sehr starker Glühhitze (im Hempel'schen Ofen) ausgetrieben wurde.

Aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum nimmt das körnige Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Menge Wasser auf, nur $^1/_4$—$^1/_2$ Mol. betragend. Dieses Wasser ist sehr schwach gebunden, denn in der Zimmerluft wird es grösstentheils wieder abgegeben.

Das Hydrat ändert sich nicht zwischen gewöhnlicher Temperatur und ungefähr 200°. Aber nachdem es eine kurze Zeit auf 215°—220° erhitzt worden ist, und ungefähr die Zusammensetzung $BeO . 0{,}5\,(H_2O)$ bekommen hat, ist es dauernd verändert. Obgleich es bei 15° ungefähr noch 1 Mol. Wasser im feuchten Raume aufnimmt, hält es dieses Wasser nur schwach gebunden, und verliert es wieder ganz im trocknen Raume.

Nach längerem Erhitzen des Hydrats auf 220° bis 280°, wodurch der Wassergehalt auf ungefähr 0,13 Mol. gesunken war, hat es noch eine weitere Veränderung erfahren. Es nimmt im feuchten Raume wieder langsam 1 Mol. Wasser auf, kehrt aber im trocknen Raume allmählich zum früheren Zustand zurück (0,18 H_2O).

Nach der Glühhitze verhält es sich ebenso; nach stärkerer Glühhitze hat es alles Anziehungsvermögen zu Wasser verloren.[1])

Das seines Hydratwassers beraubte Berylloxyd löst sich nicht mehr in kalter verdünnter Schwefelsäure, wohl aber beim Kochen.

II. Gelatinöses Hydrat β.

Dieses bildet ein feines Pulver. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur im feuchten Raume eine bedeutende Menge Wasser auf.

Dieses Vermögen wird selbst beim Erhitzen auf 100° wenig verändert. Doch hat das Hydrat eben so wenig wie andere colloïdal abgeschiedene Hydrate eine constante Zusammensetzung.

Dieselbe Menge Substanz wurde hinter einander Stunden lang in einem trocknen Luftstrom erst bei 50°, dann bei 75°, 125°, 150°, 180° erhitzt und von Zeit zu Zeit gewogen.

Das Erhitzen wurde so lange bei derselben Temperatur fortgesetzt, bis der Gewichtsverlust in einigen Stunden unbedeutend war, oder weniger als 1 Mgrm. betrug. Es ergab sich, dass bei 50° die Zusammensetzung stehen blieb auf ungefähr BeO . 1,39 H_2O); bei 175° BeO . 1,29 H_2O; bei 100° BeO . 1,18 H_2O; bei 125° BeO . 1,08 H_2O.[2])

---

[1]) Dass die stark geglühte Substanz im feuchten Raume noch 0,07 Mol. H_2O aufgenommen hat, beweist wohl nur, dass ein kleiner Theil derselben noch nicht in den neuen Zustand übergegangen war.

[2]) Bei der Berechnung dieser Zahlen ist die kleine Menge Kohlensäure, welche das Hydrat enthielt (0,025 Mol.), als Berylliumcarbonat in Abzug gebracht. Ohne dieses wäre der Wassergehalt ein wenig niedriger, z. B. bei 100°: BeO . 1,15 H_2O . 0,025 CO_2. Bei 180° ist ungefähr die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben.

Erst zwischen 150° und 180° wurde die Zusammensetzung $BeO.H_2O$ erreicht. Zur Controle wurde ein Theil des Pulvers analysirt.

Gefunden.	Gefunden. Nach Abzug des Beryllcarbonats.	Berechnet für $BeO\,H_2O$.
57,70 % BeO	58,23 % BeO	58,23 % BeO.
1,50 „ CO_2		
40,80 „ H_2O		
100,00		

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$BeO\,.\,0{,}985\,H_2O\;0{,}015\,CO_2;$$

also nach Abzug des Berylliumcarbonats: $BeO\,H_2O$. Zwischen 180° und 200° bleibt die Zusammensetzung constant (es wird nur Kohlensäure ausgetrieben).

Ueber 200°, etwa bei 215°, erleidet dann das Hydrat β dieselben Veränderungen wie das körnige α, nur scheint es, dass die weitere Entwässerung noch langsamer fortschreitet. Die theilweise entwässerte Substanz nimmt in feuchter Luft bei + 15° etwas mehr Wasser auf, als das dehydratirte α-Hydrat (bei gleicher Zusammensetzung). Aber selbst nach wochenlangem Verweilen im feuchten Raume ist dieses Wasser nur für einen kleinen Theil fester aufgenommen. Es wird im trocknen Raume grösstentheils wieder abgegeben. Der Hydratwassergehalt wurde:

Vom anfänglichen Gehalt 0,5 H_2O, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum.	Bei 100°.	
0,68 H_2O	0,67 H_2O	auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Vom anfängl. Gehalt 0,30 H_2O, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum.	Bei 100°.	
0,4 H_2O	0,4 H_2O	auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Die Zahlen sind jedoch wenig verschieden von denjenigen des Hydrates α unter denselben Umständen.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob die beiden Hydrate sich in dem sogenannten Absorptionsvermögen gegenüber Salzen in wässrigen Lösungen ungleich verhielten.

Es stellte sich heraus, dass das Hydrat β ebenso wie die Hydrate von SiO_2, MnO_2, SnO_2 (dies. Journ. [2] 23, 324 und 379), und wie ich es seitdem auch bei den Hydraten von Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 beobachtet habe, dieses Vermögen besitzt, dass es aber dem Hydrat α fehlt.

100 Mol. Hydrat wurden längere Zeit mit 100 Ccm. einer Lösung von Kaliumsulfat[1]) von bestimmter Stärke geschüttelt:

	Mol.			Mol.
Hydrat β	10 K_2SO_4	in 100 Ccm.	Absorbirt wurden	0,5 K_2SO_4
„ β	25 „	„ 100 „	„ „	1,9 „
„ α	25 „	„ 100 „	„ „	Nichts.

III. Magnesiumoxydhydrat.

Die Frage wurde nun gestellt, in wie weit das Berylloxydhydrat α mit dem ihm verwandten Magnesiumoxydhydrat übereinstimmt oder von diesem verschieden ist.

In Mendelejef's Tabelle ist Beryllium das erste, Magnesium das zweite Glied der zweiten Gruppe.

Die Analyse meiner über Schwefelsäure getrockneten Substanz[2]) ergab:

	Gefunden.	Berechn. f. $MgO.H_2O$.
MgO	68,65 %	68,96 %
H_2O	31,35 „	31,04 „
	100,00	100,00

Berzelius, Rees, Deville fanden die Zusammensetzung 69,4, 69,5, 68,3 % MgO.

Die Resultate der Untersuchung nach dem Verhalten des Hydrates sind in Tab. III (s. S. 238) zusammengestellt. Es ergiebt sich daraus:

1) Dass es innerhalb weiterer Temperaturgrenzen als das Berylloxydhydrat die Zusammensetzung: $MgO\,H_2O$ hat; es behält diese nämlich im trocknen Raum von gewöhnlicher

[1]) 1 Mol. bedeutet das Moleculargewicht in Milligrammen.

[2]) Sie wurde aus einer Magnesiumsulfatlösung durch kohlensäurefreies Ammoniak niedergeschlagen, und, wie oben, unter Abschluss von Kohlensäure filtrirt, ausgewaschen und getrocknet über Schwefelsäure, dann schnell zerrieben und wieder über Schwefelsäure getrocknet.

Temperatur an bis über 350°. Zwischen 350° und schwacher Glühhitze verliert es sein Hydratwasser.

Tabelle III. Gehalt des Magnesiumoxydhydrats an Hydratwasser (in Molekülen).

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feucht. Raum bei Zimmertemperat.	Im trockn. Raum bei Zimmertemperat.	100°	140°	200° 250° 300° 360°
Ueber Schwefelsäure getrocknet	1,06	2,66 (5 T.)	1,04	1,02	1,00	1,00
Nach 200°	1,00	2,60 (5 T.)	1,05	—	—	—
Nach Glühen	0,00	1,5 (5 T.)	1,05	0,97	0,96	0,96
Nach Glühen (Ofen Hempel) 3 Stunden	0,00	0,65 (4 W.)	0,46	0,46	0,46	0,46
Idem, nach wiederholter Befeuchtung mit Wasser.	0,00	—	0,56	0,56	0,56	0,56
Nach Glühen (Ofen Hempel) 22 Stunden	0,00	0,14 (4 T.)	0,05	0,04	—	—

2) Dass es unter 350° nicht molecular geändert wird. Die über Schwefelsäure getrocknete und nicht erhitzte Substanz nimmt bei Zimmertemperatur ziemlich schnell Wasser auf, in feuchter Luft bis $MgO.2{,}6\,H_2O$. Nachdem sie auf 200° erhitzt worden ist, hat sie dieses Vermögen nicht verloren.

3) Nach dem Glühen (Rothglühhitze) ist das Oxyd nur in soweit geändert, dass es im feuchten Raume eine kleinere Menge Hydratwasser über 1 Mol. aufnimmt ($MgO\,1{,}5\,H_2O$), aber sonst 1 Mol. Wasser so fest bindet, dass es dieses bis über 350° festhält ($MgO.H_2O$).

4) Dass bei stärkerem Glühen (einige Stunden im Hempel'schen Ofen) die analoge Erscheinung wie beim Berylloxyd zu Tage tritt. Es hydratirt sich im feuchten Raume

nur zum Theil, selbst wenn es mit Wasser digerirt wird. Dass es theilweise verändert ist, ist daraus ersichtlich, dass es:

5) beim anhaltenden Glühen im Hempel'schen Ofen (20 Stunden) nicht mehr Hydratwasser aufnimmt. Nach Digeriren mit Wasser wird es doch im trocknen Raume in kurzer Zeit wieder zu MgO.[1])

Diese Resultate stimmen auch mit verschiedenen früheren Beobachtungen[2]) überein.

Rose giebt an, dass die Magnesia, bei 300° aus Magnesia alba bereitet, sich stark mit Wasser erhitzt, aber nicht, wenn sie durch Glühen erhalten ist. Nach Ditte erhöht sich das spec. Gew. des aus Magnesiumnitrat bei 350°—440° — Dunkelrothglühhitze — Weissglühhitze — bereiteten Oxyds von 3,19 auf 3,20, 3,25, 3,57, und die Dichte der daraus gebildeten Hydrate von 2,32—2,60 (nämlich aus den bei 350°, 440° und bei Dunkelrothgluth erhitzten Oxyden). Auch werden die hydraulischen Eigenschaften (das Gestehen und Hartwerden des Oxyds in Wasser) durch die Erhitzung geändert.

Ob die Magnesia, nachdem sie durch stärkere Erhitzung dichter geworden ist, sich in verdünnter Schwefelsäure mit weniger oder mit mehr Wärmeentwicklung löst, darüber gehen Marignac's und Ditte's Versuche aus einander.

Schlüsse.

Berylloxydhydrat ist im körnigen Zustande (α) mehr als im gelatinösen Zustande (β) dem Magnesiumoxydhydrat ähnlich. Sie unterscheiden sich dadurch, dass das erstere bei 220° nach längerer Erhitzung die Aenderungen erleidet, welche bei der Magnesia erst bei heftiger Glühhitze auftreten. Das β-Berylloxydhydrat ist den Sesquioxydhydraten wie Al_2O_3 u. s. w. ähnlicher, das α-Berylloxydhydrat den Monoxydhydraten wie MgO und CaO.

---

[1]) Ditte erwähnt schon, dass die auf Weissglühhitze erhitzte Magnesia sich nicht wieder hydratirt. (Compt. rend. 73, 195.)

[2]) S. die Literatur bei Gmelin-Kraut 2, I. S. 427—429.

Das Hydrat α verhält sich, so zu sagen, mehr wie eine gewöhnliche chemische Verbindung. Dieser so oft benutzte Ausdruck enthält, genau besehen, keinen streng definirten Begriff. Doch lässt sich behaupten, dass zur Charakteristik dieses Begriffs vor allem das Vorhandensein zweier Eigenschaften gehört: 1) dass die Zusammensetzung durch eine Formel nach einfachem Zahlenverhältniss ausgedrückt werden kann, und 2) dass die Substanz sich nicht im labilen Gleichgewichtszustande befindet, sondern innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur constante Zusammensetzung zeigt.

Es ist aber selbstverständlich, dass die letztere Eigenschaft nur einen relativen Werth hat. So z. B. liegen diese Temperaturgrenzen für das Hydrat der Magnesia weiter auseinander, als für das Hydrat des Berylloxyds. Die Grenzen, innerhalb welcher möglicher Weise die Bildung eines zweiten, im trocknen Raum beständigen Hydrats ($MgO.2H_2O$) anfängt, ist nicht bekannt; die höchste Grenze, bis zu welcher das erste Hydrat stabil ist, liegt für $MgO.H_2O$ zwischen 350° und anfangender Glühhitze, für $BeO\,H_2O$ zwischen 200° und 215°. Ueber diese Temperaturen hinaus werden die Verbindungen zersetzt, und erleidet das Berylloxyd dabei zu gleicher Zeit eine solche moleculare Aenderung, dass es sich nicht mehr mit Wasser verbindet. Die Magnesia dagegen braucht dafür eine sehr starke Glühhitze.

Das Hydrat β zeigt die zwei oben genannten Eigenschaften nicht, und stimmt in dieser Hinsicht überein mit den gelatinösen Hydraten des Eisenoxyds, Aluminiumoxyds u. s. w.

Nun ist von Berthelot[1]) und Anderen bereits beobachtet, dass das Eisenoxydhydrat nach seiner Abscheidung aus einer Salzlösung mittelst eines Alkalis sich fortwährend ändert; es wird unter Freiwerden von Wärme dichter. Auch beim Eintrocknen an der Luft, sowie bei höheren Temperaturen erleidet es eine anhaltende moleculare Aenderung.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 4, 176. — Essai de Mécanique Chimique II, 187 u. 188.

Man findet in keinem Stadium eine Zusammensetzung, die einer einfachen Formel entspricht. Das Hydrat β (des Berylloxyds) ergab ein gleiches Resultat.

Wie lässt sich das erklären?

Man kann annehmen, dass das Hydrat bei jeder Temperatur im trocknen Raume ein Gemisch verschiedener Hydrate darstellt, und dass bei Erhöhung der Temperatur allmählich mehr vom ersten Hydrat, $BeO\,H_2O$, gebildet wird. Dabei bleibt aber unerklärt, warum sich bei jeder Temperatur nicht ein bestimmtes Hydrat bildet, auch nicht wenn die Temperatur sehr lange Zeit unterhalten wird, und wenn das frei werdende Wasser fortwährend durch einen Strom trockner Luft fortgeführt wird.

Wenn z. B. bei 100° ein Hydrat $BeO\,2(H_2O)$ sich langsam zu $BeO\,H_2O$ umsetzt, müsste doch schliesslich durch stundenlanges Erhitzen auf 100° die ganze Substanz denselben Gleichgewichtszustand annehmen und dieser einfachen Formel entsprechen. Wo das nicht stattfindet, wie in unserem Falle, hat man früher alle möglichen intermediären Hydrate angenommen, um Bruchtheile zu eliminiren.

So könnte ich auch schreiben:

Hydrat β bei 15°	$2\,BeO\,3\,H_2O$	statt	$BeO\,.\,1{,}47\,H_2O$.
„ „ „ 50°	$5\,BeO\,7\,H_2O$	„	$BeO\,.\,1{,}39\,H_2O$.
„ „ „ 100°	$5\,BeO\,6\,H_2O$	„	$BeO\,.\,1{,}18\,H_2O$ u. s. w.
Hydrat bei 215°	$2\,(BeO)\,.\,H_2O$ (nach kurzer Erhitzung).		
	$7\,(BeO)\,.\,H_2O$ (nach längerer Erhitzung).		

Jedoch, das würde willkürlich sein. Mir scheint es, als ob die Erklärung anderswo zu suchen ist.

Mir ist wahrscheinlich, dass schon bei der Bildung des gelatinösen Hydrates (aus einer Salzlösung) keine homogene Substanz, sondern ein Gemisch von Hydraten entsteht, welche verschiedenartig constituirt und zusammengesetzt sind, und dass diese Hydrate sich bei derselben Temperatur ungleich verhalten, das will sagen, dass jedes einer eigenen Temperatur (und auch einer anderen Zeit) bedarf, um in denselben Molecularzustand und in dasselbe niedere Hydrat oder Anhydrid überzugehen. Dann muss also bei jeder Tem-

peratur unterhalb der Anhydrid-Bildungstemperatur ein Gemisch von zwei oder mehreren Hydraten erhalten werden, und eine Formel mit einem Bruch die Zusammensetzung desselben ausdrücken.

Meine Beobachtungen beim Thonerdehydrat, die ich hier vorläufig mittheile[1]), geben eine Stütze für diese Annahme.

Die Substanzen b, c und d waren auf dieselbe Weise bereitet, aber c war aus sehr verdünnter Lösung ausgeschieden und so kurz, wie möglich mit Wasser in Berührung gelassen, d dagegen sehr lange. Aus den Zahlen ergiebt sich, dass ein Gemisch verschiedener Hydrate vorliegt, die das Wasser mit ungleicher Kraft gebunden halten. Das Hydrat c z. B. ist ein Gemisch, welches beim langen Verweilen unter Wasser ganz in $Al_2O_3 . 3H_2O$ übergeht, welches Hydrat zwischen 15° und 100° und noch darüber constante Zusammensetzung hat. Im Falle b haben sich mehr die niederen Hydrate, im Falle c mehr die höheren Hydrate ausgeschieden, oder im Falle d durch Berührung mit Wasser gebildet.

Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Substanz, welche ich Hydrat β des Berylloxyds genannt habe, ein Gemisch verschiedener Hydrate ist und eine gewisse Menge $BeO . H_2O$ nebst $BeO . 2H_2O$ oder im Allgemeinen $BeO . nH_2O$

---

[1]) Thonerdehydrat aus Aluminiumchlorürlösung mit Ammoniak abgeschieden:

	Bei gewöhnl. Temper. im trocknen Raum.		
a.	24 Stunden mit Wasser gekocht	Al_2O_3	$1{,}6\,H_2O$
b.	Mit kaltem Wasser langsam ausgewaschen	„	1,9 „
c.	Aus sehr verdünnter Lösung ausgeschieden u. mit kalt. Wasser schnell ausgewaschen	„	2,6 „
d.	Ein halbes Jahr unter Wasser gestanden	„	3,1 „

	Bei 100°.	Bei höheren Temperaturen.	
a.	$Al_2O_3 . 1{,}4\,H_2O$	$Al_2O_3 . 1{,}4\,H_2O$	(bei 200°)
b.	„ 1,85 „	„ 1,4 „	(„ 140°)
c.	„ 2,2 „	„ 1,9 „	(„ 140°)
		„ 1,7 „	(„ 200°)
d.	„ 3,1 „	„ 2,7 „	(„ 180°)

enthält. Es bliebe dann die Aufgabe übrig, ein Berylloxydhydrat zu bereiten unter solchen Umständen, dass sich hauptsächlich oder ganz $BeO.2H_2O$ bildet, welches im trocknen Raume innerhalb gewisser niederen Temperaturgrenzen stabil ist.

Die Dehydratirung.

Bei der Dehydratirung durch Erhitzen des Berylloxydhydrats auf Temperaturen zwischen 215° und 300° erhält man auch keine einfachen Formeln. Wie muss man sich das nun vorstellen? Muss man annehmen, dass eine Polymerisirung des Berylloxyds stattfindet und condensirte Verbindungen entstehen [$2(BeO).H_2O$, $3(BeO).H_2O$, u. s. w.], wie das in analogen Fällen durch verschiedene Chemiker, z. B. durch Henry (Etudes de chimie moléculaire. Bruxelles 1879) behauptet wird? Oder ist es wahrscheinlicher, dass ein Theil der Substanz durch die Hitze molecular geändert und wasserfrei geworden ist? Oder finden beide Processe neben einander statt?

Wollte man geneigt sein anzunehmen, dass bei 215° aus dem $BeO.H_2O$ die Verbindung $2(BeO).H_2O$ entsteht, so scheint damit im Widerspruch zu stehen, 1) dass bei fortgesetzter Erhaltung dieser Temperatur nach vielen Stunden allmählich $BeO.0{,}14\,H_2O = 7(BeO).H_2O$ entsteht, welche Zusammensetzung in kurzer Zeit bei 280° erhalten wird; 2) dass das Hydrat bei höheren Temperaturen wirklich anhydrisch und anhydratirbar wird, und 3) dass die Substanz nach Digeriren mit Wasser im trocknen Raume zu einer wenig höheren oder derselben Stufe von Dehydratirung, welche nach der Erhitzung erreicht war, zurückkehrt (siehe Tabelle II). Doch lässt sich behaupten, dass man diese Erscheinungen ebenso gut durch eine allmählich fortschreitende Polymerisirung des Berylloxyds im Hydrate erklären könnte, wie durch eine allmählich fortschreitende Bildung von wasserfreiem und nicht wieder hydratirbarem Berylloxyd. Freilich würde die zweite Annahme erheischen, dass die ganze Menge Substanz schliesslich zu BeO wird, wenn sie auf 215° erhitzt wird, doch hat man es bei diesen Erschei-

nungen mit Wirkungen zu thun, die einer sehr langen Zeit bedürfen, und dabei kommen unzweifelhaft Factoren mit in's Spiel, die wir noch gar nicht kennen. Die Entscheidung hierüber kann jetzt gewiss noch nicht gegeben werden.

Bei dem Hydrate der Magnesia sind die Versuche der zweiten Annahme besser entsprechend ausgefallen; denn ich erhielt:

		Im trocknen Raume bei 100° stabil.
Nach dem Glühen im Platintiegel mit einer Bunsen'schen Flamme . .	hydratirt sich das	$MgO . 0{,}96\,H_2O$
Nach Glühen 3 Stunden im Hempel'schen Ofen	Oxyd mit	$MgO . 0{,}46\,H_2O$
Nach Glühen 20 Stunden im Hempel'schen Ofen	Wasser zu	$MgO . 0{,}04\,H_2O$

Es leuchtet ein, dass durch längere Wirkung der hohen Temperatur ein grösserer Theil der Substanz nicht hydratirbar geworden ist (resp. 4 %, 54 %, 96 %), und dass man nicht annehmen kann, dass sich bei der Hydratirung Verbindungen: $n(MgO).H_2O$ gebildet haben.

Die Aufnahme von Wasser im feuchten Raume.

Die verschiedenen Hydrate des Berylloxyds und das der Magnesia nehmen, ebenso wie viele andere Dioxyde und Sesquioxyde, verschiedene Mengen Wasser im feuchten Raume auf. Dieses Wasser wird mit sehr ungleicher Kraft gebunden, je nach der Modification, welche durch Erhitzen oder auf andere Weise im Hydrate hervorgebracht ist.

Man vergleiche die Zahlen in der dritten Spalte auf Tabelle I und II mit einander. Merkwürdig ist es, dass das Berylloxyd, nachdem es theilweise oder ganz dehydratirt ist, wohl noch im Stande ist, ein Molekül und mehr Wasser anzuziehen, jedoch dasselbe nur schwach gebunden hält, so dass es im trocknen Raume fast Alles wieder verliert, und durch langes Erhitzen auf höhere Temperatur jedes Anziehungsvermögen zu Wasser verliert.

Man kann ohne Weiteres nicht annehmen, dass bei diesem Verweilen im feuchten Raume Verbindungen entstehen,

wie $BeO.H_2O.n\,H_2O$[1]); ja selbst die Meinung, dass bei 15° nebst dem einen Molekül festgebundenen Hydratwassers ein oder zwei Moleküle Hydratwasser schwach gebunden und im Zustande der Dissociation sind, ist den Beobachtungen nicht ganz entsprechend.

Nach den Gesetzen der Dissociation, wie sie von Debray und später von Wiedemann für Hydrate von Salzen aufgestellt sind, muss eine bestimmte Verbindung erhalten werden, wenn Wasserdampf von aussen angeführt wird und also das Maximum der Dampfspannung für die Temperatur des Versuchs unterhalten wird, ohne dass die Substanz Wasser zu verlieren braucht. Eine theilweise dissociirte Verbindung entsteht nur, wenn dieselbe die Moleküle Wasser liefert, welche in dem freien Raume die Maximum-Dampfspannung hervorbringen, welche die Temperatur erheischt. Ich habe jedoch immer bei dem Verweilen im feuchten (d. h. im mit Wasserdampf gesättigten) Raume eine Zusammensetzung der Substanz erhalten, die keiner einfachen Formel entspricht. Wohl könnte man behaupten, dass das aus Lösungen gefällte Hydrat des Berylloxyds sowohl, als das über Schwefelsäure getrocknete, oder auf 170° erhitzte, keine homogene Substanz ist, sondern ein Gemisch von Hydraten in verschiedenen Molecularzuständen, die nicht mit derselben Menge Wasser eine schwache Verbindung eingehen (d. h. deren jedes einen eigenen Verbindungswerth gegenüber weiteren Wassermolekülen hat, so dass z. B. das eine $1\,H_2O$, das andere $2\,H_2O$ aufnimmt, u. s. w.); dadurch wäre erklärt, dass die Formel Bruchtheile von Wassermolekülen angiebt. Es ist aber auch möglich, ja wahrscheinlicher, dass derartige Verbindungen den obigen Gesetzen der Dissociation nicht folgen, sondern dass die Erscheinungen dem noch unerforschten Gebiete angehören, wo die chemische Verbindung in die

[1]) Cross hat solches angenommen bei den Oxydhydraten des Kobalts, Eisens, Chroms, Kupfers (Journ. Chem. Soc. Decbr. 1879, S. 796, und Chem. News 44, 209). Er stellt einfacher Weise diejenige Formel auf, welche den Procentzahlen des Wassergehalts am nächsten steht. Seine Formeln können als werthlos betrachtet werden.

Cohäsion übergeht, so dass die Verbindungen nicht nach bestimmten Verhältnissen auftreten[1]), und sich bei jedem Temperaturwechsel ändern?

Gewiss ist es, dass unter den zahllosen Verbindungen in der Chemie bis jetzt diejenige, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen stabil sind und einfachen Formeln entsprechen, nicht gehörig unterschieden sind von denjenigen, für welche man noch keine Formel aufstellen darf, weil sie ein Gemisch von verschiedenartig constituirten Körpern sind. In dieser Hinsicht sind die Hydrate, auf welche z. B. Henry seine Betrachtungen stützt (der Borsäure, Titansäure, des Bleioxyds, Kupferoxyds, Thoroxyds u. s. w.), einem genaueren Studium zu unterwerfen. Mit den Hydraten der Oxyde von Aluminium, Eisen und Chrom bin ich noch beschäftigt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, Juni 1882.

Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrates;

von

Arn. Schertel.

Durch ältere Beobachtungen, besonders von Marignac[2]) und Roscoe[3]) ist festgestellt, dass weder durch Eindampfen der concentrirten Schwefelsäure, noch durch Destillation derselben das reine Monohydrat erhalten werden kann, sondern dass als Rückstand oder Destillat stets eine schwächere Säure von nur etwa 98,5 % Monohydrat gewonnen

---

[1]) Man vergleiche Berthelot, Essai de Mécanique Chimique. Paris 1879, II, S. 112 u. 177—179.

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 39, 184.

[3]) Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 64.

wird. Dittmar[1]) und Pfaundler[2]) haben den Grad der Dissociation bei verschiedenem Druck und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das reine Monohydrat, von Marignac durch starke Abkühlung der möglichst concentrirten Säure und wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Verbindung dargestellt, giebt bereits bei 30°—40° Anhydrid ab.

Die Dissociation des Monohydrats offenbart sich aber nicht nur durch das Verhalten in der Wärme, sondern auch durch das specifische Gewicht. Keine concentrirte Säure wurde durch Kochen auf etwa die Hälfte des Volums gebracht; der Rückstand enthielt 80,40% SO_3 = 98,50% H_2SO_4 und hatte das specifische Gewicht 1,857 bei 0° auf Wasser von 0° bezogen. Wurde dieselbe Säure destillirt und die mit gleichbleibender Zusammensetzung übergehenden letzten Antheile gesondert aufgefangen, so enthielten dieselben 80,54% SO_3 = 98,66% H_2SO_4 und besassen das specifische Gewicht 1,8575 bei 0°. Wird diese Säure mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man eine Abnahme des Volumgewichts, bis die Zusammensetzung des Monohydrats erreicht ist. Für dieses wurde bei 0° das specifische Gewicht 1,854 gefunden, in genauer Uebereinstimmung mit Marignac's Angabe. Weiterer Zusatz von Anhydrid verursacht nun das Wachsen des Volumgewichts, anfänglich in geringem, aber steigendem Verhältnisse zum Wachsen des Anhydridgehaltes, bis dieser die Höhe von 83% erreicht hat, von wo an die Zunahme an Gehalt und an Dichtigkeit in ziemlich gleichbleibender Proportion geschieht. Folgende Werthe wurden erhalten:

Procente			Volumgewicht
SO_3	=	H_2SO_4	bei 0°.
80,40		98,50	1,8570
80,54		98,66	1,8575
81,00		99,23	1,8558
81,10		99,35	1,8550

[1]) Zeitschr. f. Chem. [2] 6, 1 (1870).
[2]) Das. [2] 6, 66.

Procente SO_3	=	H_2SO_4	Volumgewicht bei 0°.
81,63		100,00	1,8540
81,86		100,28	1,8548
82,10		100,57	1,8577
82,55		101,13	1,8640
82,97		101,64	1,8722

Die Volumgewichte der destillirten Säure mit 80,54 % SO_3 und des Monohydrates sind sowohl bei 0°, als auch bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Daraus wurde für die Ausdehnung der Schwefelsäure ein mit dem von Bineau[1]) gegebenen, sehr nahe übereinstimmender Coëfficient abgeleitet und mit dessen Hilfe die Volumgewichte der übrigen Säuren auf 0° reducirt.

Aus den angeführten Bestimmungen ergiebt sich, dass 1) die durch Abdampfen erhaltene, oder bei der Destillation zuletzt mit constanter Zusammensetzung übergehende, concentrirteste Säure zugleich die Säure vom höchsten Volumgewichte ist; 2) das flüssige Monohydrat schon bei 0°, also zunächst seinem Gefrierpunkte, in Dissociation begriffen ist.

Die Tabellen über das Volumgewicht und den Gehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4, welche von Bineau, Kolb und Otto herausgegeben worden sind, zeigen eine stetige Zunahme der specifischen Gewichte mit steigendem Gehalt an Monohydrat. Bineau, welcher anführt[2]), dass es ihm unmöglich gewesen sei, durch Abdampfen oder Destillation zu der reinen Verbindung H_2SO_4 zu gelangen, fand für die Säure der höchsten erreichbaren Concentration 98,5 % H_2SO_4 und das specifische Gewicht 1,855 bei 0°, und berechnete durch Interpolation für das Monohydrat das specifische Gewicht 1,857. Wahrscheinlich haben Kolb und Otto in ähnlicher Weise ihre Werthe erhalten, und konnten darum das abweichende Verhalten des Monohydrates nicht gewahr werden. In seiner Untersuchung des Nordhäuser Vitriolöls erwähnt Bussy[3]) die vielleicht hierher gehörende Thatsache,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 24, 337.
[2]) Daselbst.
[3]) Ann. Chim. Phys. 24, 411 (1824).

dass im Handel bisweilen ein schwaches, aber merklich Dämpfe ausstossendes Oleum vorkomme, welches keine höhere Dichtigkeit habe, als gewöhnliche Schwefelsäure; den Grund dafür sucht er aber in einem Gehalte an schwefliger Säure.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure;

von

H. Kolbe.

Seit 1874, wo ich die Ergebnisse meiner ersten Versuche über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure veröffentlichte, ist mein Streben dahin gerichtet gewesen, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Salicylsäure zur Conservirung des Fleisches geeignet macht. Zahllose, vielfältig abgeänderte Versuche haben ergeben, dass Fleisch, mit Salicylsäure imprägnirt, vor Fäulniss zwar geschützt bleibt, dass es aber davon, schon nach mehreren Tagen, einen unangenehmen Geschmack annimmt, und dass es beim Braten oder Kochen einen eben so unangenehmen (nicht fauligen) Geruch verbreitet.

Wenn Fäulnissgeruch eintritt, so ist das ein Beweis, dass Salicylsäure mangelt. An den Stellen, wo eingetretene Fäulniss bemerkbar war, reagirte dann das Fleisch nicht mehr sauer, sondern alkalisch.

Diese Erfahrung leitete zur Vermuthung, dass Fleisch durch Säuren überhaupt, auch durch deren Gase, wenn es durch solche vor dem Freiwerden des die Fäulniss begleitenden Ammoniaks bewahrt bleibt, ähnlich wie durch Einlegen in Essig, vor dem Verderben geschützt werde.

Ochsenfleisch (2 bis 5 Kilo) in einem Gefäss von Thon an einem eisernen Haken hängend, der im lose schliessenden Deckel von Holz befestigt war, blieb lange vor Fäulniss geschützt, wenn auf den Boden des Gefässes flüssige Salzsäure, Salpetersäure oder wässrige schweflige Säure ge-

gossen war. Aber das Fleisch hatte hernach nicht mehr den Geschmack des frischen Fleisches, sondern von solchem, welches in Essig gelegen hat.

Schon halb entschlossen, von weiteren Versuchen abzustehen, erhielt ich von fremder Seite her eine neue Anregung, dieselben fortzusetzen. Herr Geh.-Rath Velten, Leibarzt unserer Kaiserin, mit welchem ich ein paar Jahre früher über meine Versuche, die Salicylsäure zum Conserviren des Fleisches anzuwenden, gesprochen hatte, fragte im Sommer vorvorigen Jahres von einem Moseldorfe aus, wo er Erholung suchte, und wo es weniger an gutem Wein, als an frischem Fleisch und an Eis fehlte, bei mir an, ob meine Versuche, Fleisch durch Salicylsäure, wenn auch nur auf die Dauer einiger Tage, frisch zu erhalten, ein günstiges Resultat gegeben hätten, und bat mich eventuell um Mittheilung des Verfahrens. Ich musste berichten, dass meine Versuche bis dahin keinen guten Erfolg gehabt hätten, dass aber seine Anfrage mich veranlassen sollte, dieselben wieder aufzunehmen.

Die Wahrnehmung, dass Ochsenfleisch nicht in Fäulniss geräth, so lange es sauer reagirt, und dass das durch stärkere flüchtige Säuren leicht bewirkt werden kann, dass es aber dadurch den Geschmack von frischem Fleisch verliert, regte die Frage an, ob etwa Kohlensäure, ohne den Geschmack des Fleisches zu alteriren, dasselbe ebenso wie Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure vor Fäulniss bewahre.

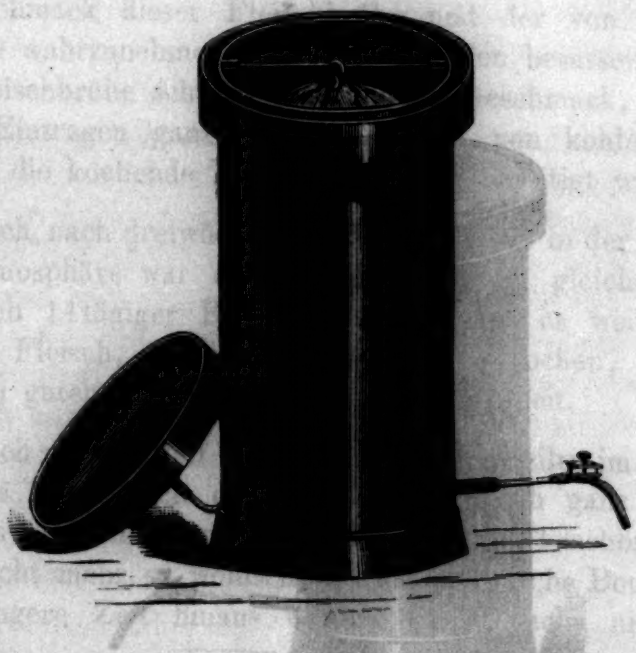
Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche, als ich Ochsenfleisch, unter einer Glasglocke auf einem Teller liegend, in eine Kohlensäure-Atmosphäre brachte, gaben kein befriedigendes Resultat. Schon vor Ablauf von acht Tagen machte sich Fäulnissgeruch bemerkbar, und das Fleisch reagirte an den Stellen, wo es fest auf dem Teller aufgelegen, wo also die Kohlensäure keinen Zutritt gehabt hatte, alkalisch.

Besser war der Erfolg, als das Fleisch in einem mit Kohlensäure gefüllten Behälter, frei schwebend, hing.

Der hierzu benutzte Apparat, deren mehrere von ver-

schiedener Grösse in Gebrauch kamen, findet sich unten abgebildet. In dem Cylinder aus verzinntem Weissblech, den Fig. I geöffnet zeigt, hängt an einem eisernen, verzinnten Haken, welcher auf einem horizontalen Eisenstab verschiebbar ist, das zu conservirende Stück Fleisch. Auf dem Boden des Cylinders steht ein Porcellanteller zur Aufnahme abtropfender Fleischflüssigkeit, und seitlich, dicht oberhalb des Tellers, befindet sich, luftdicht angelöthet, ein mit kurzer Glasröhre und Gummischlauch versehener Tubulus

Fig. I.



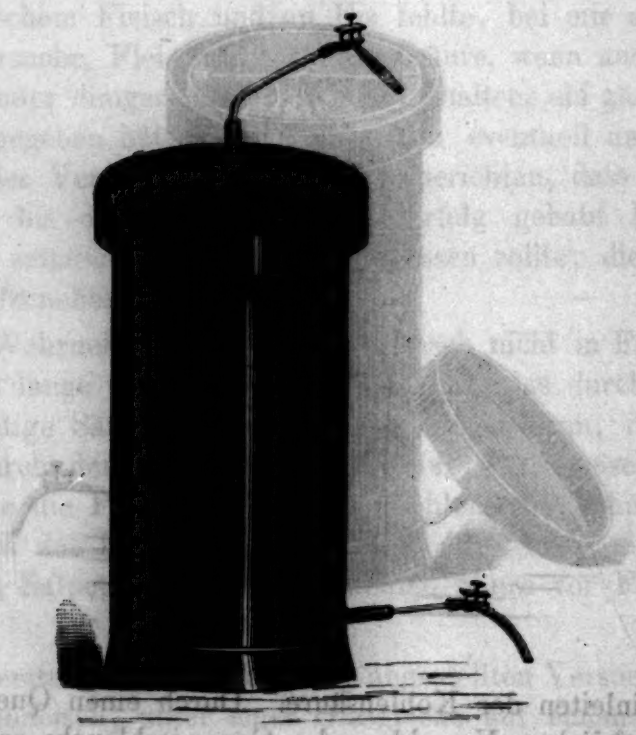
zum Einleiten der Kohlensäure. Durch einen Quetschhahn kann luftdichter Verschluss des Gummischlauchs schnell bewirkt werden. Der Cylinder hat oben eine, zur Hälfte mit Glycerin gefüllte Rinne, in welche der metallene Deckel mit seiner Seitenwand eintaucht. In den oberen Theil des, wie Fig. II sehen lässt, aufgesetzten Metalldeckels ist gleichfalls ein Tubulus gelöthet, mit gleicher Vorrichtung, wie am anderen Tubulus.

Ist der Glycerinverschluss hergestellt, so wird der Cylinder von unten aus einem Kipp'schen Apparat mit Kohlen-

säure gefüllt, welche die eingeschlossene Luft aus dem geöffneten oberen Tubulus austreibt. Wenn anzunehmen ist, dass nahezu alle Luft in dem Cylinder durch Kohlensäure verdrängt ist, werden die zwei Gummischläuche mit den Klemmschrauben fest verschlossen.

Die ersten Versuche wurden im Winter, die späteren in den heissen Sommermonaten angestellt. Die Cylinder mit Fleisch standen in dem wärmsten Zimmer meines Laboratoriums, welches, nach Süden gelegen, den grössten Theil

Fig. II.



des Tages der Sonne ausgesetzt war, und worin die Temperatur Mittags auf 32° stieg. Die verwendeten Stücke frisch geschlachteten Ochsenfleisches wogen von 2 bis 5 Kilo mit Fett und Knochen.

Acht Tage nach dem Einbringen des Ochsenfleisches in die Cylinder mit Kohlensäure war dasselbe in Aussehen, Farbe und Geruch von frischem Fleische nicht zu unterscheiden. Es reagirte überall schwach, aber deutlich sauer.

Nachdem es sorgfältig abgewaschen war, wurde es mit Wasser gekocht. Die Fleischbrühe roch und schmeckte ganz wie solche von frischem Fleisch, und das Fleisch selbst war, wenn es nicht zu lange gekocht hatte, zart und weich, nicht faserig.

Vierzehn Tage lang in Kohlensäure aufgehängt gewesenes Ochsenfleisch war von gleicher Beschaffenheit, wie jenes, nur war es äusserlich mehr grau gefärbt, im Innern aber noch fleischroth und saftig. Die davon gekochte Fleischbrühe wie das Fleisch selbst waren wohlschmeckend, und nur eine feine Zunge war im Stande, einen geringen Unterschied im Geschmack dieser Fleischbrühe und der von frischem Fleische wahrzunehmen. In einigen Fällen besassen Fleisch und Fleischbrühe schwach säuerlichen Geschmack, welcher durch Eintragen ganz kleiner Mengen von kohlensaurem Kali in die kochende Masse vollständig beseitigt wurde.

Auch nach dreiwöchentlichem Verweilen in der Kohlensäureatmosphäre war das Fleisch noch von gleicher Güte, wie nach 14tägiger Behandlung, nur war es weicher als frisches Fleisch, und erforderte zum Garkochen, wie zum Erzielen guter Fleischbrühe noch kürzere Zeit.

Nach vier bis fünf Wochen langem Verweilen im Kohlensäuregas zeigte sich das Fleisch zwar noch ganz frei von fauligem Geruch, aber die davon gekochte Fleischbrühe war doch nicht mehr so wohlschmeckend als frische Bouillon. — Auf längere Zeit hinaus wurden die Versuche nicht ausgedehnt.

Die Kohlensäure ist hiernach ein vorzügliches Mittel, Ochsenfleisch vor Fäulniss zu bewahren, und ihm mehrere Wochen lang den Wohlgeschmack zu erhalten.

Bemerkenswerth ist, dass Hammelfleisch sich anders verhält und schon nach achttägigem Verweilen im Kohlensäuregas anfängt, faulig zu riechen. — Auch Kalbfleisch wird von Kohlensäure bei Weitem nicht so lange vor dem Verderben geschützt, wie Ochsenfleisch.

Mit Wild und Geflügel sind Versuche nicht angestellt. Fische, Hummer, Austern, auch Obst widerstanden der conservirenden Wirkung der Kohlensäure nur kurze Zeit.

Bemerkenswerth ist das Verhalten von Ochsenfleisch in einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche Kohlenoxyd beigemischt enthält. Mehrere Cylinder beschriebener Art mit Glycerinverschluss wurden nach Einhängen von Ochsenfleisch (mit Fett und Knochen) durch rasches Einleiten des mit Wasser gewaschenen Gemenges von Kohlensäure und Kohlenoxyd gefüllt, welches durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt war, und zwei bis drei Wochen in das sehr warme Zimmer gestellt.

In allen Behältern blieb das Fleisch unverdorben, von reinem Fleisch-Geruch und -Geschmack, aber es hatte äusserlich nicht die graue Farbe, welche das in Kohlensäure bewahrte Fleisch nach und nach annimmt, sondern erschien wie im Innern, so auch auf der Oberfläche hell fleischroth gefärbt, und auf der Aussenfläche zeigten sich hier und da weisse, runde Schimmelbildungen von der Grösse eines 20-Pfennigstücks, welche schon bei leiser Berührung sich ablösten. Das darunter liegende Fleisch war von derselben hellrothen Farbe, wie die nicht damit bedeckt gewesenen Stellen.

Auch nach dreiwöchentlichem Verweilen in jenem Gasgemisch gab solches Fleisch, welches stets schwach, aber peutlich saure Reaction behielt, eine wohlschmeckende, von frischer Fleischbrühe schwer zu unterscheidende Bouillon, das gekochte Fleisch selbst war tadellos im Aussehen und Geschmack.

Die Eigenschaft der Kohlensäure, Ochsenfleisch wochenlang vor dem Verderben zu schützen, wird schwerlich praktische Bedeutung gewinnen, höchstens da Anwendung finden, wo reichliche Mengen reiner Kohlensäure der Erde entquellen. In Bad Nauheim sind ausgemauerte trockne Brunnen gegraben, worin fast unbegrenzte Mengen reiner Kohlensäure quellen, welche heraufgepumpt, zur Bereitung von

wohlschmeckendem Sodawasser wie zu anderen Zwecken benutzt wird. — Es ist zu prüfen, wie lange in einem solchen Brunnen an einem Seil hinabgelassenes Ochsenfleisch sich frisch erhält.

Die mitgetheilten Erfahrungen fordern zur Beantwortung noch zahlreicher weiterer Fragen auf, unter Anderem zu der Frage, ob und welchen Einfluss das Licht auf die conservirende Wirkung der Kohlensäure ausübt.

Ich beabsichtige, einschlagende weitere, zeitraubende und kostbare Versuche (denen ich bereits gegen tausend Mark geopfert habe) vorerst nicht fortzusetzen, und überlasse es Anderen, welche an der Sache Interesse nehmen, die chemischen und physiologischen Wirkungen und Vorgänge zu studiren.

Vielleicht ist die Kohlensäure bei chirurgischen Operationen als Antiseptikum verwendbar, wenn man den Verband so einrichtet, dass die Wunde tagelang von Kohlensäuregas umspült bleibt, welches durch ein langes Gummirohr unter den Verband continuirlich langsam (Blase nach Blase) einströmt, und an entgegengesetzter Stelle wieder austritt. — Ein Kipp'scher Apparat würde eine für mindestens zwei Tage ausreichende Menge Kohlensäure liefern.

Leipzig, 27. September 1882.

Am 23. September starb zu Göttingen der Nestor der deutschen Chemiker

FRIEDRICH WÖHLER

nach zweitägiger Krankheit im 83. Lebensjahre. Er war am 31. Juli 1800 zu Eschersheim bei Frankfurt a/M. geboren, studirte in Marburg und Heidelberg Medicin und Chemie, wurde 1825 Lehrer der Chemie an der Gewerbeschule in Berlin, und machte hier 1828 die grosse Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs; wirkte dann von 1831 bis 1836 an der Gewerbeschule zu Cassel, und darnach 46 Jahre hindurch an der Universität Göttingen.

Seine chemische Biographie liegt in den 200 Bänden der Annalen der Chemie, in welchen er vom Jahre 1832 an seine Arbeiten publicirte. Seine erste Arbeit „über Cyanverbindungen“ ist im Jahre 1821, seine letzte: „Voltaisches Element aus Aluminium“ 1880 in Bd. 204 der Annalen, S. 118, veröffentlicht.

Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen;

von

Bruno Gerdes.

In seiner Abhandlung: „Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus“ [1]), sowie in einer früheren vorläufigen Notiz über: „Elektrolytische Versuche“ [2]) theilt Drechsel die Beobachtung mit, dass bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden letztere stark angegriffen werden unter Bildung von theils löslichen, theils unlöslichen Platinaminsalzen, von Harnstoff und einem auf heissem Wasser zu Oeltropfen schmelzenden, in Ammoniak löslichen Körper. Auf Veranlassung des Herrn Professor Drechsel habe ich die hierbei entstehenden Platinbasen einer eingehenden Untersuchung unterworfen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, war im Wesentlichen derselbe, den Drechsel angewandt und kurz beschrieben hat, doch will ich der Vollständigkeit halber hier noch ein paar Bemerkungen über denselben vorausschicken.

Eine selbstthätige, elektrische Wippe bewirkte innerhalb eines geschlossenen Stromkreises, in welchen das Zersetzungsgefäss eingeschaltet war, einen stetigen Wechsel der Stromrichtung. Der Strom einer und derselben Batterie trieb diese Wippe und passirte gleichzeitig die zu zersetzende Flüssigkeit. An dem Apparat waren daher vier Unterbrechungsstellen angebracht, an denen das Oeffnen und Schliessen des Stromes durch Quecksilbercontact unter

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 476.
[2]) Das. 20, 378.

fliessendem Wasser bewirkt wurde. Wenn die in die Quecksilbernäpfchen eintauchenden Platindrähte den richtigen Abstand von der Quecksilberoberfläche hatten, so schwang die Wippe ganz gleichmässig, und eine in den Stromkreis eingeschaltete, vor dem Beginn des Versuchs auf 0° eingestellte Boussole zeigte dann auch beim Schwingen der Wippe auf den Nullpunkt der Theilung, ein Beweis, dass die entgegengesetzten Ströme wenigstens annähernd gleich stark und von gleicher Dauer waren.

Von Zeit zu Zeit war der Gang der Wippe zu corrigiren, da durch ungleichmässiges Verbrennen des Quecksilbers die eine Schliessung häufig weniger gut wurde, als die andere. Trat dieser Fall ein, so begann die Wippe unregelmässig zu schwingen, was auch geschah, sobald der Strom durch häufig sich bietende Ursachen, z. B. durch Annäherung der Elektroden aneinander oder gar Berührung derselben, plötzlich stärker wurde. In Folge dessen zogen auch die Elektromagnete ihre Anker kräftiger an, so dass das Schwingen in ein unregelmässiges Schleudern überging. Beiden Uebelständen liess sich leicht dadurch abhelfen, dass die Abstände der in das Quecksilber eintauchenden Platindrähte regulirt, resp. die Magnetpole durch vorgelegte Anker geschwächt wurden.

Die Wippe besass ferner eine Vorrichtung, vermöge der man die Geschwindigkeit ihrer Bewegung nach Belieben verändern konnte. Ich liess dieselbe zwischen 4—10 vollen Schwingungen in der Secunde variiren, fand aber, dass das Resultat hierdurch wenig beeinflusst wurde. Um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde die Wippe bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen so gestellt, dass sie ca. 10mal in der Secunde schwang.

Als zu zersetzende Flüssigkeit diente zunächst eine Lösung von carbaminsaurem Ammon. Da ich mich bald überzeugte, dass eine Lösung von kohlensaurem Ammon dieselben Dienste leistete, so wählte ich letzteres zum Ausgangspunkt meiner Versuche. Das verwendete Salz war von genügender Reinheit, denn Stücke von 5—6 Grm. Gewicht

in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt hinterliessen auch nicht den geringsten Rückstand.

Die Platinelektroden waren 7 Cm. lang und 2,5 Cm. breit; den Strom lieferte eine Batterie von 4—6 Grove'schen Elementen.

Es stellte sich bald heraus, dass die erhaltenen Produkte ganz wesentlich von einander verschieden waren, je nachdem die Zersetzungszelle durch Eis abgekühlt wurde oder nicht. Aus diesem Grunde sind zwei Versuchsreihen zu unterscheiden; ich beginne mit der Beschreibung der Versuche, die unter Abkühlung des Elektrolyten angestellt wurden.

Sobald die Wippe in Gang gesetzt wird, entwickelt sich an den Elektroden eine reichliche Menge Gas, welche mit der Zeit noch etwas zunimmt, später aber wieder geringer wird. Die Lösung trübt sich schon nach fünf Minuten und lässt schliesslich einen weissen, manchmal schwach gelb gefärbten Niederschlag fallen. Nach 10—12stündiger Dauer wurde der Versuch gewöhnlich unterbrochen; der fein suspendirte Niederschlag setzt sich allmählich vollständig zu Boden und bildet hier auf einer ca. 12 □cm. grossen Fläche eine 1 bis 2 Mm. hohe Schicht. Die Flüssigkeit erscheint nun wieder klar und farblos, die Platinelektroden haben merklich an Gewicht verloren und zeigen eine moiréeartige Oberfläche. Die Lösungen und Niederschläge mehrerer Versuche wurden gewöhnlich vereinigt, filtrirt und die auf dem Filter bleibenden Niederschläge mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat enthält neben kohlensaurem, salpetrig- und salpetersaurem Ammon, Harnstoff und dem fettähnlichen Körper, noch ein Platinsalz und giebt mit Salzsäure und Salpetersäure grüne, resp. blaue, Platin enthaltende Niederschläge. Beim Verdampfen scheidet sich zuerst das Platinsalz in Nadeln aus, nach stärkerer Concentration auch salpetersaures Ammon, welches letztere durch verschiedene Reactionen nachgewiesen wurde. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz konnte leider nicht in dem Grade der Reinheit dargestellt werden, dass die Analysen übereinstimmende Resultate lieferten. Um es von dem salpetersauren Ammon

zu trennen, wurde es in wässriger Lösung mit reiner Kalkmilch zusammengerührt. Nachdem das Gemisch mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatte und der Geruch nach Ammoniak gänzlich verschwunden war, wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft und der salpetersaure Kalk aus dem Rückstand durch absoluten Alkohol ausgezogen. Der geringe Rückstand, welcher nach dem Ausziehen mit Alkohol blieb, löste sich leicht in Wasser, liess sich aber nicht zum Krystallisiren bringen. Wegen mangelnden Materials musste daher von weiterer Untersuchung abgesehen werden.

Der oben erwähnte Niederschlag tritt in verhältnissmässig reichlicher Menge auf und enthält die Hauptmenge des den Elektroden verloren gegangenen Platins. Er ist weiss, in Wasser unlöslich, ertheilt demselben aber, besonders beim Kochen, alkalische Reaction. Ist er durch Auswaschen von kohlensaurem Ammoniak gänzlich befreit worden, so verliert er, über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht. Stärker erhitzt, färbt er sich zuerst gelb und verpufft schliesslich unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdämpfen, während Platin als lockerer, am Glase nicht haftender Schwamm zurückbleibt.

Mit Säuren übergossen, braust das Salz auf und löst sich, wenn diese hinreichend verdünnt sind; nur in Schwefelsäure ist es auch bei starker Verdünnung ganz unlöslich. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht.

Das Platin bestimmte ich auf die Weise, dass ich das betreffende Salz mit chemisch reinem, wasserfreiem, kohlensaurem Natron innig vermischte, das Gemisch etwas anfeuchtete und im Platintiegel ganz allmählich erhitzte. War anzunehmen, dass die Zersetzung vollendet sei, so wurde die Hitze verstärkt, bis der Tiegelinhalt feurig flüssig erschien. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, und die Lösung durch ein kleines Filter decantirt. Das zurückbleibende Platin wurde mit Salzsäure oder Salpetersäure, und schliesslich mit Wasser so lange ausgewaschen, bis keine Spur mehr davon im Filtrat nachzuweisen war.

Enthielt das Platinsalz die Base an Salzsäure oder Schwefelsäure gebunden, so wurden diese in dem Filtrat

bestimmt und zwar auf bekannte Weise durch Fällung mit Silbernitrat resp. Chlorbarium.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde elementar-analytisch ermittelt. Um bei der Verbrennung einer vollständigen Zersetzung sicher zu sein, liess ich auf die Kupferdrehspähne, von der Substanz an gerechnet, eine 2 Cm. lange Schicht von metallischem, pulverförmigem Kupfer folgen, erhalten durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom. Der zur Reduction des Kupferoxyds, sowie der Kupferdrehspähne verwandte Wasserstoff war durch eine Bromlösung von allen fremden Beimengungen befreit worden.[1]) Es war nöthig, auf das Kupferpulver nochmals Kupferoxyd folgen zu lassen, denn häufig zeigte sich letzteres auf der der Substanz zugewandten Seite reducirt.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas ausgeführt. Auch hierzu hatte ich den Kupferdrehspähnen Kupferpulver und Kupferoxyd vorgelegt.

Abweichend von dem soeben angegebenen Verfahren, das Platin zu bestimmen, hatte ich anfangs versucht, den Platingehalt einfach auf die Weise zu ermitteln, dass ich den gut getrockneten Bodensatz vorsichtig im Porzellantiegel erhitzte und den zurückbleibenden Platinschwamm wog.

Ich erhielt alsdann folgende Werthe:

Platin:

1) Angew. Subst. 0,0765; Platin 0,0355 = 46,40 % Pt.
2) „ „ 1,5565; „ 0,7212 = 46,34 „ „
3) „ „ 0,1144; „ 0,0534 = 46,68 „ „
4) „ „ 0,3736; „ 0,1762 = 47,16 „ „

Mittel 46,65 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,7158; Kohlensäure 0,1554 = 5,92 % C.
Wasser 0,2806 = 4,36 „ H.

Stickstoff:

1) Angew. Subst. 0,2126; abgeles. Volum 36,5 Ccm.; Barom. 749,8; Temp. 9,4°; Stickstoff 0,0431 = 20,27 %.
2) Angew. Subst. 0,2701; Volum 43,95 Ccm.; Barom. 766,8 Ccm.; Temp. 5,2°; Stickstoff 0,0541 = 20,03 % N.

Mittel: 20,15 % N.

[1]) Drechsel, dies. Journ. [2] 21, 81.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $PtN_6H_{18}C_2O_6$, für welche sich folgende Procente berechnen:

	Pt	N	C	H
	47,14	20,00	5,71	4,29
Gef. (Mittel)	46,65	20,15	5,92	4,36

Die Differenz des gefundenen Platingehaltes mit dem berechneten liess mich vermuthen, dass entweder die Methode der Bestimmung mangelhaft oder die untersuchte Substanz unrein war. Beide Vermuthungen erwiesen sich gleichzeitig als richtig. Bei genauer Beobachtung zeigte sich nämlich, dass stets, auch beim vorsichtigsten Erhitzen, etwas Platin verstäubte, welches Verstäuben sich auch dadurch nicht verhindern liess, dass das Salz mit schwefelsaurem Baryt vermischt oder in einer schwer schmelzbaren Röhre zwischen Glaswollepfropfen erhitzt wurde. Der Platingehalt wurde sofort höher gefunden, als ich nach der oben angegebenen Methode verfuhr, d. h. das Salz mit kohlensaurem Natron vermischte und nach schwachem Anfeuchten allmählich erhitzte, ja er erhob sich sogar noch über den nach der Formel berechneten Procentgehalt (Analyse 4).

Unter der Voraussetzung, dass die oben aufgestellte Formel richtig sei, liess sich letzterer Umstand nur durch die Annahme erklären, dass das untersuchte Salz mit metallischem Platin verunreinigt sei. Ein Blick auf die stark angegriffenen Platinelektroden bestärkte mich in dieser Vermuthung.

Direct konnte ich übrigens das mechanisch beigemengte Platin dadurch nachweisen, dass ich das Salz in verdünnter Natronlauge auflöste und den hierbei bleibenden Rückstand mit Königswasser behandelte, wodurch er in Lösung ging. Diese Lösung gab alsdann alle Platinreactionen.

Da ich gefunden hatte, dass aus alkalischer Lösung das Platinsalz durch Einleiten von Kohlensäure mit all seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften unverändert wieder ausgefällt wurde, so war mir der Weg zur Reinigung des Salzes gegeben. Ich löste es demnach in wenig verdünnter Natronlauge auf, verdünnte mit noch mehr Wasser, filtrirte und leitete in das Filtrat Kohlensäure ein. Es fiel

ein rein weisses Pulver aus, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

Platin:

1)	Angew. Subst.	0,1587;	Platin	0,0743 =	46,82 % Pt.
2)	„ „	0,1690;	„	0,0796 =	47,10 „ „
3)	„ „	0,1673;	„	0,0786 =	46,98 „ „
4)	„ „	0,0577;	„	0,0272 =	47,14 „ „
5)	„ „	0,1832;	„	0,0859 =	46,88 „ „
6)	„ „	0,2190;	„	0,1032 =	47,12 „ „
				Mittel	47,01 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,5446; Kohlensäure 0,1108 = 5,55 % C;
Wasser 0,2102 = 4,28 „ H.

Stickstoff:

1) Angew. Subst. 0,2225; Vol. 37,75 Ccm.; Barom. 749,9 Mm.; Temp. 15,4° = 0,04377 N = 19,54 % N.
2(Angew. Subst. 0,3233; Vol. 57,75 Ccm.; Barom. 753,0 Mm-; Temp. 16,5° = 0,0665 N = 20,24 % N.

Mittel: 19,89 % N.

Zeigte auch der durch Kohlensäure erhaltene Niederschlag noch keine Krystallformen, so gelang es doch, das Salz krystallinisch darzustellen, und zwar aus dem weiter unten zu beschreibenden Chlorid. Dieses Chlorid giebt, in wässriger Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, einen weissen Niederschlag, der identisch ist mit dem aus dem Bodensatz durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure erhaltenen Salz. Damit er aber krystallinisch werde, müssen beide Lösungen recht verdünnt sein. Ich erhielt sehr schön ausgebildete, allerdings noch mikroskopische Octaëder, wenn ich eine Chloridlösung von 0,1 % Gehalt zum Sieden erhitzte und mit einer noch verdünnteren Lösung von kohlensaurem Natron so lange versetzte, bis eine Trübung entstand. Beim Erkalten vermehrte sich diese Trübung noch, und schliesslich setzte sich ein weisser, pulveriger Niederschlag rasch zu Boden. Bemerken will ich noch, dass das Salz in dieser Form beim Erhitzen nicht so leicht verstäubt; erhitzt man es recht vorsichtig, so bleibt die Gesammtmenge des Platins im Tiegel zurück.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Platin:

1)	Angew. Subst. 0,2564;	Platin 0,1198	= 46,72 %	Pt.
2)	„ „ 0,2790;	„ 0,1308	= 46,88 „	„
3)	„ „ 0,5659;	„ 0,2659	= 46,99 „	„
4)	„ „ 0,2095;	„ 0,0980	= 46,78 „	„
		Mittel:	46,84 %	Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,3588; Kohlensäure 0,0752 = 5,71 % C;
Wasser 0,1435 = 4,44 „ H.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,4313; Vol. 78,5 Ccm.; Barom. 754,0 Mm.; Temp. 20,5° = 0,0864 Stickstoff = 20,05 % N.

Von den unzuverlässigen Analysen des ungereinigten Salzes abgesehen, waren also im Mittel gefunden worden:

		Berechnet.
Platin	46,94 %	47,14 %
Kohlenstoff	5,63 „	5,71 „
Wasserstoff	4,36 „	4,29 „
Stickstoff	19,94 „	20,00 „
Sauerstoff	— „	22,86 „
		100,00

Durch Säuren wird aus dem Salz Kohlensäure ausgetrieben und es resultirt eine kohlenstofffreie Verbindung.

Die Zusammensetzung des Salzes lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$CO\left\{\begin{matrix}ONH_3\\ONH_3\end{matrix}\right\}{}^{IV}Pt\left\{\begin{matrix}NH_3\,NH_3O\\NH_3\,NH_3O\end{matrix}\right\}CO_2$$

womit allerdings nicht behauptet werden soll, dass in ihm wirklich die Atomgruppen $NH_3 . NH_3$ und nicht $NH_4 . NH_2$ enthalten sind; zur Entscheidung dieser Frage fehlte es noch an Material.

Aus diesem kohlensauren Salze habe ich durch Behandeln mit den betreffenden Säuren das Chlorid, Nitrat und Sulfat dargestellt. Das Chlorid lieferte ausserdem noch ein Platinchloriddoppelsalz und die freie Base.

Das Chlorid.

Dasselbe tritt in zwei Formen auf, in Nadeln und in kleinen, scharf begrenzten Rhomboëdern, ist demnach vielleicht dimorph, wenn die Nadeln nicht etwa Krystallwasser enthalten. Man erhält es in Nadeln krystallisirt, wenn man eine Lösung des kohlensauren Salzes in verdünnter Natronlauge mit soviel Salzsäure fällt, dass der Niederschlag sofort erscheint. Die Nadeln verwandeln sich allmählich in die genannten Rhomboëder. Letztere entstehen auch überall da, wo man der Bildung der Krystalle etwas längere Zeit lässt, wenn man z. B. zur verdünnten Lösung des Carbonats in Natronlauge so wenig Salzsäure setzt, dass der Niederschlag erst nach einiger Zeit entsteht, oder wenn man die wässrige Lösung des Chlorids allmählich verdunsten lässt.

In Wasser löst es sich ziemlich leicht; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren beim allmähligen Erkalten deutliche, klare, bernsteingelbe Rhomboëder aus. Da sie stets Mutterlauge eingeschlossen enthalten und deshalb beim Erhitzen decrepitiren, so wurden nicht sie zur Analyse benutzt, sondern das feine, weisse Krystallpulver, welches sich beim raschen Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung ausscheidet oder durch Zusatz von absolutem Alkohol gefällt wird.

Auf 110° erhitzt, giebt das vorher gut getrocknete Salz kein Wasser ab, erleidet überhaupt keinen Gewichtsverlust; in höherer Temperatur bräunt und zersetzt es sich schliesslich unter Entwicklung von Ammoniak und Salmiakdämpfen. Das Platin bleibt hierbei in Gestalt eines die Glaswände des Probirröhrchens überziehenden Platinspiegels zurück.

Nach den angeführten Methoden analysirt, lieferte das Salz folgende Zahlen:

Platin und Chlor:

1) Angew. Subst. 0,1903;	Platin	0,0852 = 44,77 %	Pt.
	Silber	0,1850 = 31,95 „	Cl.
2) Angew. Subst. 0,1895;	Platin	0,0847 = 44,69 „	Pt.
	Silber	0,1833 = 31,79 „	Cl.
3) Angew. Subst. 0,6623;	Platin	0,2962 = 44,72 „	Pt.
	Chlorsilber	0,8580 = 32,05 „	Cl.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,2674; Vol. 45,00; Barom. 751,3 Mm.; Temp. 20,0°
= 0,05017 Stickstoff = 18,99 % N.

Diese Procentzahlen passen ganz gut für ein nach der Formel: $Pt(NH_3)_6Cl_4$ zusammengesetztes Salz:

	Gefunden. (Mittel.)	Berechnet.
Platin	44,73 %	44,79 %
Stickstoff	18,99 „	19,00 „
Chlor	31,93 „	32,13 „
Wasserstoff	4,38 „	4,08 „
	100,03	100,00

Das Chlorid giebt mit Platin- und Goldchlorid sehr schwer lösliche, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge. Von diesen habe ich nur das Platindoppelsalz untersucht.

Die kleinen gelben Octaëder lösen sich erst in viel heissem Wasser. Dieses nimmt hierbei eine gelbe Farbe an und scheidet beim Erkalten das Salz in unregelmässig gekrümmten Krystallen wieder ab. Zur Untersuchung hatte ich daher das Salz nicht aus Wasser umkrystallisirt, sondern nach der Fällung mit wenig Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei 110° getrocknet.

Bei andauerndem Erhitzen auf 120° nimmt es eine hellere Farbe an und verliert Wasser. 0,2369 Grm. angewandter Substanz verloren 0,0096 Grm. Wasser = 4,05 %. Der Gehalt an Platin, Chlor und Stickstoff ergiebt sich aus folgenden Analysen:

Platin und Chlor:

Angew. Subst. 0,3320; Platin = 0,1615 = 48,61 % Pt,
Silber = 0,3509 = 34,74 „ Cl.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,1274; Vol. 12,2 Ccm.; Barom. 730,3 Mm.; Temp. 21,4° = 9,92 % N.

Das Doppelsalz hat demnach die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}ClNH_3\\ClNH_3\end{matrix}\right\}{}^{IV}Pt\left\{\begin{matrix}NH_3\,NH_3\,Cl\\NH_3\,NH_3\,Cl\end{matrix}\right., PtCl_4 + 2H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	48,61 %	48,41 %
Stickstoff	9,92 „	10,27 „
Chlor	34,74 „	34,72 „
Wasser	4,05 „	4,40 „

Das

Nitrat

entsteht aus dem Carbonat durch Behandlung mit Salpetersäure. Es bildet farblose kleine Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausfallen. Beim Trocknen bei 110° verliert das Salz nicht an Gewicht; stärker erhitzt, verpufft es lebhaft unter Feuererscheinung. Die Vermuthung, dass es analog den bisher beschriebenen Verbindungen zusammengesetzt sei und ihm demnach die Formel: $\left.\begin{matrix}NO_2ONH_3\\NO_2ONH_3\end{matrix}\right\}^{IV}Pt\left\{\begin{matrix}NH_3NH_3ONO_2\\NH_3NH_3ONO_2\end{matrix}\right.$ zukomme, wurde durch die Analyse bestätigt.

Platin:

Angew. Subst. 0,2164; Platin 0,0782 = 36,13 % Pt.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,0862; Vol. 20,0 Ccm.; Barom. 740,6 Mm.; Temp. 20,0° = 25,88 % N.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	36,13 %	36,13 %
Stickstoff	25,88 „	25,55 „

Während die bisher beschriebenen Salze mehr oder weniger deutlich krystallisiren, erscheint das

Sulfat

als ein weisses Pulver, welches nicht die geringste krystallinische Structur zeigt. Es wurde durch Zusatz von Schwefelsäure oder eines löslichen schwefelsauren Salzes zur Lösung eines der oben beschriebenen Salze erhalten. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, so dass es aus den verdünntesten Lösungen ausgefällt wird. Auch Gypswasser bewirkt diese Fällung sofort.

Da ich hoffte, das Salz krystallisirt zu erhalten, wenn ich der Bildung desselben recht viel Zeit liess, so stellte ich in zwei grosse, dicht neben einander gesetzte Krystallisir-

schalen je ein kleines Cylinderchen, das eine verdünnte Lösung des Chlorids resp. von Schwefelsäure enthielt. Nun füllte ich die Schalen vorsichtig soweit mit Wasser an, dass die Oeffnungen der Cylinder sich nur wenig unter der Oberfläche der Flüssigkeiten befanden, und verband beide Schalen durch einen ebenfalls mit Wasser gefüllten Heber. Nach vier Wochen hatte sich auf dem Boden der mit der Chloridlösung versehenen Schale ein schwacher Bodensatz abgesetzt. Als sich die Menge desselben nicht mehr zu vergrössern schien, goss ich die überstehende Flüssigkeit ab, decantirte einige Male mit Wasser und trocknete den mikroskopisch krystallinischen Niederschlag.

Zur Ausführung mehrerer Analysen reichte leider das Material nicht aus, ich glaubte mich aber mit einer einzigen begnügen zu dürfen, da sie mit der Berechnung gut übereinstimmte.

Platin:

Angew. Subst. 0,2057; Platin 0,0799 = 38,84 % Pt. Die Formel $SO_2 \begin{matrix} ONH_3 \\ ONH_3 \end{matrix} \Big| Pt \Big| \begin{matrix} NH_3\ NH_3O \\ NH_3\ NH_3O \end{matrix} \Big\} SO_2 + H_2O$ verlangt 38,82 % Platin.

Weitere Verbindungen der Base mit anderen Säuren habe ich zwar dargestellt, aber nicht analysirt. So erhielt ich durch Zusatz von chromsaurem Kali zur Lösung eines der beschriebenen Salze einen gelben Niederschlag, einen weissen durch phosphorsaures Natron oder Kieselflusssäure.

Verschiedene Versuche, die freie Basis darzustellen, gelangen nur zum Theil. Die besten Resultate wurden durch Kochen der Chloridlösung mit der äquivalenten Menge frisch gefällten Silberoxyds erhalten. Die heiss filtrirte Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich beim Erkalten unter Ausscheidung eines weissen Pulvers. Dieses weisse Pulver, höchst wahrscheinlich die freie Basis, besteht aus hexagonalen Täfelchen, ist sehr schwer in Wasser löslich und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. In der Lösung der Base bewirken Säuren Niederschläge von den betreffenden, bereits beschriebenen Salzen; schon der Kohlensäuregehalt der Luft reicht hin, um auf der Oberfläche der Lösung eine weisse Haut von kohlensaurem Salz zu erzeugen.

Leider war der Base stets eine geringe Menge Silber beigemischt, so dass ich sie nicht quantitativ untersuchen konnte.

Ich wende mich nun zur Beschreibung derjenigen Versuche, bei denen die zu zersetzende Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht abgekühlt wurde.

Unter dieser Bedingung stieg die Temperatur der Lösung, welche zuerst gleich der des Zimmers war, allmählich auf 40°—50°. Die Ausscheidung eines weissen Niederschlags war nicht zu bemerken, die Flüssigkeit blieb im Gegentheil vollkommen klar und fand demnach eine Bildung der beschriebenen Platinsalze nicht statt. Wurde der Versuch nach mehrstündiger Dauer unterbrochen, und die Flüssigkeit zu allmähligem Erkalten hingestellt, so schieden sich schön ausgebildete, farblose, das Licht stark brechende Säulchen aus, die fast die Länge eines halben Centimeters erreichten. Bei längerem Verweilen in der Mutterlauge und besonders beim Erwärmen setzten sich grosse Luftblasen an die Krystalle an, welche Erscheinung sich dadurch erklärt, dass das ausgeschiedene Salz, wie ich weiter unten zeigen werde, ein saures kohlensaures Platinsalz ist. In der Mutterlauge befand sich ein schon bekanntes, auf andere Weise dargestelltes Salz, nämlich salpetersaures Platodiammonium.

Nach sorgfältiger Trennung von der Mutterlauge wurden die Krystalle mit wenig Wasser übergossen, worin sie sich leicht lösten, und umkrystallisirt. Die alkalisch reagirende Lösung, sowie die Krystalle selbst brausten mit Säuren auf; es lag also hier wiederum ein kohlensaures Salz vor, welches aber mit dem bei Abkühlung der Lösung entstandenen nicht identisch war, wie ausser aus diesem Verhalten gegen Wasser noch aus seinen sonstigen Eigenschaften und den Analysen folgte. Salpetersäure und salpetrige Säure war nicht zugegen. Trocknet man die Krystalle bei 110°, so verlieren sie unmerklich an Gewicht, durch stärkeres Erhitzen zersetzen sie sich aber ziemlich leicht. Sie färben sich hierbei zuerst braun und verbrennen schliesslich unter Feuererscheinung, indem sich Wasserdämpfe und Ammoniak entwickeln. Das Platin bleibt in glänzenden Pseudomorphosen zurück.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Platin:

Angew. Subst. 0,2116; Platin 0,1054 = 49,81 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

1) Angew. Subst. 0,1908; Kohlensäure 0,0446 = 6,37 % C
Wasser 0,0667 = 3,88 „ H

2) Angew. Subst. 0,3234; Kohlensäure 0,0753 = 6,35 „ C
Wasser 0,1113 = 3,82 „ H

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,1797; Vol. 22,8 Ccm.; Barom. 758,5 Mm.; Temp. 20,9° = 12,25 % N.

Nach diesen Procentzahlen berechnet sich das Atomverhältniss zu $Pt_2N_7C_4O_{14}H_{27}$, wofür sich vielleicht folgende Formel aufstellen lässt:

$$OH\left(\begin{matrix} Pt^{IV}(NH_3NH_3O.CO.OH)_2 \\ | \\ Pt^{IV}(NH_3NH_3O.CO.OH)_2 \end{matrix}\right)^{VI}OH \cdot NH_3O.CO.OH$$

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	49,81 %	49,94 %
Stickstoff	12,25 „	12,36 „
Kohlenstoff	6,36 „	6,06 „
Wasserstoff	3,85 „	3,40 „

Auch in Bezug auf dieses Salz muss ich die Frage noch offen lassen, ob darin die Complexe NH_3NH_3 oder NH_4NH_2 anzunehmen sind.

Was nun das gelöste Platinsalz anbetrifft, so wurde zur Untersuchung desselben die ursprüngliche Lösung filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch absoluten Alkohol gefällt. Es fiel ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des salpetersauren Platodiammoniums, $Pt\begin{cases} NH_3NH_3ONO_2 \\ NH_3NH_3ONO_2 \end{cases}$ und gab analysirt folgende Zahlen:

Platin:

1) Angew. Subst. 0,1442; Platin 0,0728 = 50,48 % Pt.
2) Angew. Subst. 0,1403; Platin 0,0709 = 50,54 % Pt.

Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,1520; Wasser 0,0534 = 3,24 % H.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,1479; Vol. 29,75 Ccm.; Barom. 748,3 Mm.; Temp. 29,6° = 21,53 % N.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	50,51 %	50,77 %
Stickstoff	21,53 „	21,54 „
Wasserstoff	3,24 „	3,08 „

Erwärmt man es mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so erhält man schön himmelblau gefärbte Octaëder. In einem Falle, wo die Lösung wahrscheinlich zu verdünnt war, hatten die Octaëder eine grüne Farbe. Beide Zersetzungsprodukte vertragen das Trocknen auf dem Wasserbade, detoniren aber bei höherer Temperatur.

Das blaue Salz selbst zu untersuchen, hielt ich nicht für räthlich, denn das geringe mir zur Verfügung stehende Material konnte wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen sich lebhaft zu zersetzen, leicht unzuverlässige Resultate liefern. Ich übergoss es mit Wasser, um es umzukrystallisiren. Es färbte sich augenblicklich weiss und liess einen Geruch nach salpetriger Säure erkennen. Diese Wahrnehmung entsprach ganz meiner Erwartung, denn so musste sich in der That das aus dem salpetersauren Platodiammoniumoxyd durch salpetrige Säure dargestellte salpetrig-salpetersaure Platindiammoniumoxyd, $\begin{matrix}ONO\\ONO\end{matrix}Pt\begin{cases}NH_3NH_3ONO_2\\NH_3NH_3ONO_2\end{cases}$, verhalten, indem es durch Wasser weiter in sesquisalpetersaures Platindiammonium, $\begin{matrix}OH\\NO_2O\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_3NH_3ONO_2\\NH_3NH_3ONO_2\end{matrix}$ zersetzt wurde. Die gefundenen Procente stimmen genügend mit den für letzteres Salz berechneten Zahlen überein:

Angew. Subst. 0,1507; Platin 0,0632 = 41,93 % Pt.

Berechnet: 41,21 % Pt.

Das aus der ursprünglichen Lösung sich ausscheidende Salz:

$$OH\left(\begin{matrix}Pt^{IV}\\ |\\ Pt\end{matrix}\right)^{VI}OH \quad \begin{matrix}NH_3.NH_3O.CO.OH\\ NH_3.NH_3O.CO.OH\\ NH_3.NH_3O.CO.OH\\ NH_3.O.CO.OH\end{matrix}$$

giebt mit Salpetersäure bemerkenswerthe Reactionen, welche auf einen nahen Zusammenhang desselben mit salpetersaurem Platodiammonium hinzuweisen scheinen. In der Kälte entsteht durch Salpetersäure ein farbloser Niederschlag, der sich beim Erwärmen sofort, sonst erst nach längerer Zeit in blaue Octaëder verwandelt. Bei Anwendung kalter verdünnter Lösungen kann man daher beide Formen, farblose, lange, rechteckige Täfelchen und himmelblaue Octaëder neben einander beobachten. Das farblose Salz löst sich leicht in Wasser, lässt sich daraus umkrystallisiren und liefert mit Salpetersäure erwärmt, blaue Octaëder. Hieraus erklärt sich die Erscheinung, dass das durch Salpetersäure gefällte Salz beim Erwärmen mit der Mutterlauge und überschüssiger Salpetersäure sich in blaue Octaëder verwandelt. Von diesem farblosen Salz habe ich eine Analyse gemacht, die mich aber leider nicht zu einer annehmbaren Formel führte. Da ich auch noch das durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entstehende blaue Salz untersuchen wollte, so sah ich wegen mangelnden Materials von weiteren Analysen ab.

Platin:

Angew. Subst. 0,3016; Platin 0,1510 = 50,63 % Pt.

Kohlenstoff und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,2189; Kohlenstoff 0,0051 = 0,63 % C
Wasser 0,0732 = 3,71 „ H.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,2379; Vol. 47,6 Ccm.; Barom. 750,2 Mm.; Temp. 27,4° = 22,57 % N.

Wahrscheinlich war das Salz nicht ganz rein, wofür auch der Gehalt an Kohlenstoff spricht.

Zu befriedigenderen Resultaten führte die Analyse des durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entstehenden blauen Salzes. Dieses war seinem chemischen und physikalischen Verhalten nach nicht von dem aus salpetersaurem

Platodiammonium erhaltenen salpetrig-salpetersauren Platindiammoniumoxyd zu unterscheiden. Das durch Wasser erhaltene Zersetzungsprodukt zeigte einen Platingehalt von 40,85%.

Angew. Subst. 0,0612; Platin 0,0250 = 40,85 % Pt;

mithin eine genügende Uebereinstimmung mit der berechneten Menge: 41,21 % Platin.

Demnach liess sich auch aus den beim Erkalten der ursprünglichen Lösung sich ausscheidenden Salz durch Einwirkung von Salpetersäure sesquisalpetersaures Platindiammoniumoxyd indirect darstellen. Ob das bei dieser Reaction sich zuerst ausscheidende farblose Salz salpetersaures Platodiammoniumoxyd ist, welches sich durch weitere Einwirkung von Salpetersäure und schliesslich von Wasser in salpetersaures Platodiammonium resp. in sesquisalpetersaures Platindiammonium verwandelte, oder ob die Bildung des letzteren Salzes auf andere Weise vor sich gegangen ist, wage ich nicht zu entscheiden, obgleich die erstere Annahme wohl die einfachste ist.

Ehe ich versuche, den in dieser Arbeit beschriebenen neuen Platinbasen einen Platz unter den schon bekannten anzuweisen, wird es zweckmässig sein, sich die wichtigsten derselben zu vergegenwärtigen. Ich ordne dieselben nach der Werthigkeit des Platins und gebe nur der Uebersichtlichkeit halber rationelle Formeln an, obgleich bei vielen derselben die Constitution noch nicht mit Sicherheit festzustellen gewesen ist.

Das Platin tritt auf:

a. zweiwerthig

in den

1) Platammoniumverbindungen:

$$Pt^{II} \begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}, \ (PP, a, \alpha)\ ^1);$$

2) Platosemidiammonium:

$$Pt^{II} \begin{cases} NH_3\,NH_3Cl \\ Cl \end{cases}, \ (PP, a, \beta);$$

isomer mit dem vorhergehenden Salz;

---

[1]) Die Buchstaben verweisen auf die betreffenden Stellen in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl., III, S. 1089 u. f.

3) Platomonodiammonium:

$$Pt^{II}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{cases},\ (PP,\ b);$$

4) Platodiammonium:

$$Pt^{II}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{cases},\ (PP,\ c);$$

b. vierwerthig:

5) Platinammonium:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\begin{cases} NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{cases},\ (RR,\ b,\ \alpha,\ \alpha\alpha);$$

6) Platinsemidiammonium:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ Cl \end{cases},\ (RR,\ b,\ \alpha,\ \beta\beta);$$

isomer mit No. 5;

7) Platinmonodiammonium:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{cases},\ (RR,\ b,\ \beta);$$

8) Platindiammonium:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{cases},\ (RR,\ b,\ \gamma);$$

9) Ammonplatindiammonium:

$$\left.\begin{matrix} Cl\,NH_3 \\ Cl\,NH_3 \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{cases};$$

c. Doppelatom Platin sechswerthig:

10) Diplatinammonium:

$$\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\left[\begin{matrix} Pt \\ Pt \end{matrix}\right]^{VI}\begin{matrix} \begin{cases} NH_3\,J \\ NH_3\,J \end{cases} \\ \begin{cases} NH_3\,J \\ NH_3\,J \end{cases} \end{matrix},\ (Y,\ a);$$

11) Diplatinsemidiammonium:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\left[\begin{matrix} Pt \\ Pt \end{matrix}\right]^{VI}\begin{matrix} \begin{cases} NH_3\,NH_3\,Cl \\ O \end{cases} \\ \begin{cases} O \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{cases} \end{matrix},\ (TT);$$

12) Diplatinmonodiammonium:

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\left[\begin{matrix} Pt \\ Pt \end{matrix}\right]^{VI}\begin{matrix} \begin{cases} NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \\ NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \end{cases} \\ \begin{cases} NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \\ NH_3\,O.CO.OH \end{cases} \end{matrix};$$

13) Diplatindiammonium:

$$J\left[Pt\right]^{VI}\begin{matrix}\{NH_3\,NH_3\,O\,NO_2\\ \{NH_3\,NH_3\,O\,NO_2\end{matrix}\quad J\left[Pt\right]\begin{matrix}\{NH_3\,NH_3\,O\,NO_2\\ \{NH_3\,NH_3\,O\,NO_2\end{matrix}\quad (A'''),$$

In dieser Zusammenstellung sind die beiden neuen Platinbasen als No. 9 und No. 12 mit aufgeführt, und ihre Namen in entsprechender Weise gebildet worden. Sind nun schon diese beiden Basen interessant, zumal die erstere, da sie mehr Ammoniak als irgend eine bisher bekannte enthält, so nimmt wohl in noch höherem Maasse die Art und Weise ihrer Bildung unser Interesse in Anspruch.

In Folge einer modificirten Elektrolyse entstehen aus kohlensaurem Ammon und dem als Elektroden dienenden Platin ausser salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammon, Harnstoff und einem fettartigen Körper bei Abkühlung des Elektrolyten kohlensaures Ammonplatindiammonium, bei erhöhter Temperatur salpetersaures Platodiammonium und kohlensaures Diplatinmonodiammonium.

Bei dem Versuche, diesen Vorgang zu erklären, beschränke ich mich lediglich auf die Platinbasen, da über die Bildung des Harnstoffs schon Drechsel in der oben citirten Abhandlung eine befriedigende Erklärung gegeben hat. Der Fettkörper tritt nur in so geringer Menge auf, dass seine chemische Natur noch nicht erkannt werden konnte, und es also vor der Hand noch unmöglich ist, Vermuthungen über die Art und Weise seiner Bildung auszusprechen.

Die einfachste Erklärung scheint mir folgende zu sein.

Die Elektrolyse geht zunächst ganz in der gewöhnlichen Weise vor sich, d. h. $(NH_4)_2\,CO_3$ zerfällt in $2\,NH_4$ und CO_3. Ersteres vereinigt sich in statu nascendi am — Pol mit dem Platin zu $Pt\begin{matrix}\{HNH_3\\ \{HNH_3\end{matrix}$, was genau so viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, wie die Bildung von Ammoniumamalgam. Im nächsten Moment wird der bisher negative Pol zum positiven Pol, und es tritt zu jener Verbindung: CO_3:

$$Pt\begin{matrix}\{HNH_3\\ \{HNH_3\end{matrix} + CO\begin{matrix}O\\ O\end{matrix} = Pt\left\{\begin{matrix}NH_3O\\ NH_3O\end{matrix}\right\} CO + H_2,$$

d. i. kohlensaures Platosammonium. Nun aber ist in Folge der Dissociation des kohlensauren Ammons stets NH_3 in der Lösung vorhanden und die Platosammoniumsalze haben die Eigenschaft, unter Aufnahme von NH_3 direct in Platodiammoniumsalze überzugehen:

$$Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,O \\ NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + 2\,NH_3 = Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO.$$

Ist letzteres gebildet, und seine Anwesenheit habe ich ja nachgewiesen, so kommt bei nochmaligem Polwechsel $2\,NH_4$ hinzu:

$$Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + 2\,NH_4 = \begin{matrix} H\,NH_3 \\ H\,NH_3 \end{matrix}\Big\} Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO,$$

indem Pt^{II} zu Pt^{IV} wird. Bei abermaligem Polwechsel kommt CO_3 hinzu, wobei wieder H_2 abgespalten wird und das unlösliche Carbonat entsteht:

$$\begin{matrix} HNH_3 \\ HNH_3 \end{matrix}\Big\} Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + CO\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = CO\begin{matrix} O\,NH_3 \\ O\,NH_3 \end{matrix}\Big\} Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + H_2.$$

Das andere Salz mag auf ähnliche Weise entstehen, indem zunächst wieder ein Platodiammoniumsalz, daneben aber auch ein Platomonodiammoniumsalz gebildet wird (s. auch Gmelin-Kraut, a. a. O. S. 1163). In höherer Temperatur wirkt aber $(NH_4)_2$ auf diese Salze nicht mehr ein, sondern nur CO_3, wobei dann je ein Molekül beider Salze mit H_2O, CO_2 und CO_3 geben:

$$Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + Pt\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3\,O \\ NH_3\,O \end{Bmatrix} CO + 3\,H_2O + CO_2 + CO_3$$

$$= \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\Big[\begin{matrix} Pt \\ Pt \end{matrix}\Big]^{IV} \begin{matrix} NH_3\,NH_2O.CO.OH \\ NH_2\,NH_3O.CO.OH \\ NH_3\,NH_3O.CO.OH \\ NH_3O.CO.OH \end{matrix}$$

Ueber die Ammonplatindiammoniumverbindungen;

Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung

von

E. Drechsel.

Die in der vorstehenden Abhandlung von B. Gerdes beschriebenen Ammonplatindiammoniumverbindungen beanspruchen, wie aus Folgendem ersichtlich, ein ganz besonderes Interesse. Aus Gerdes' Untersuchung geht hervor, dass das Chlorid und ebenso das Nitrat in Wasser leicht, die freie Base aber nur sehr schwer löslich ist, und dass die Lösungen der ersteren durch kohlensaures Natron, doppelt chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gypswasser, Kieselflusssäure gefällt werden; ich kann dem noch hinzufügen, dass auch durch oxalsaures Ammon, unterschwefligsaures Natron und Ferrocyankalium Niederschläge hervorgebracht werden, nicht aber durch Ferridcyankalium und unterschwefelsauren Baryt. Mit anderen Worten, die Ammonplatindiammoniumsalze zeigen ganz das Verhalten der alkalischen Erden, sie sind speciell den Barytsalzen so ähnlich, dass sie durch die angeführten Reagentien nicht von letzteren unterschieden werden können. An diesem Ergebnisse wird nichts geändert durch den Umstand, dass die Platin- und Goldchloriddoppelsalze in Wasser sehr schwer, die entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien aber leicht löslich sind, denn ähnliche Unterschiede finden sich allbekanntermaassen auch zwischen Kalk-, Baryt- und Strontianverbindungen. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen anfangs auch nicht, erst nach einiger Zeit, bei ersterem nach längerer, bei letzterem nach kürzerer, entsteht ein rostbrauner unlöslicher Niederschlag, der aber offenbar ein Zersetzungsprodukt ist, denn es gelang nicht, aus demselben eine andere Ammonplatindiammoniumverbindung wieder darzustellen.

Die Ammonplatindiammoniumverbindungen liefern demnach das erste Beispiel einer zusammengesetzten Base, welche

zu den Erdalkalien in demselben Verhältnisse steht, wie das Ammonium zu den Alkalien. Dass es solche Basen geben müsse, hatte ich schon immer vermuthet, und ich bin nunmehr zu der Ueberzeugung gekommen, dass wir auch noch andere kennen lernen werden, welche gleich der Thonerde etc. Alaune zu bilden befähigt sind, überhaupt, dass wir für alle Gruppen elementarer Basen (und Säuren) analoge zusammengesetzte auffinden werden. Damit tritt aber die Aufgabe an uns heran, die schon bekannten, wie die neu entdeckten Basen genauer auf ihre Reactionen zu untersuchen, als dies bislang zu geschehen pflegte, denn unsere jetzigen Kenntnisse in dieser Hinsicht beschränken sich doch im Grossen und Ganzen darauf, dass wir die Zusammengehörigkeit der Ammonium-, Phosphonium- etc. Basen mit den Alkalien (und die des Cyans mit den Halogenen) erkannt haben. Selbst bei so vielfach bearbeiteten Verbindungen, wie den Platinbasen, reicht das vorliegende thatsächliche Material nur sehr selten aus, um bestimmen zu können, zu welcher Gruppe dieselben gehören, und doch wäre es gerade bei diesen von grösstem Interesse, zu untersuchen, wie sich der chemische Charakter derselben mit dem zunehmenden Ammoniakgehalte ändert.

Noch ein anderer Punkt verdient aber hervorgehoben zu werden: während Barium, Calcium, Strontium zweiwerthig sind, ist Ammonplatindiammonium vierwerthig; somit besteht hier ein ganz ähnliches Verhältniss, wie zwischen den einwerthigen Alkalien und den zweiwerthigen Diphosphonium- etc. Verbindungen. Hier wie dort finden wir trotz der verschiedenen Werthigkeit die denkbar grösste Aehnlichkeit im chemischen Verhalten, so dass wir daraus schliessen müssen, dass der chemische Charakter eines Elementes oder Radicals nicht von der Werthigkeit desselben abhängt. Umgekehrt ergiebt sich eine werthvolle Bestätigung dieses Schlusses aus der allbekannten Thatsache, dass zwei Basen von gleicher Werthigkeit ganz verschiedenen chemischen Charakter zeigen können, wie z. B. Baryt und Kupferoxyd. Diese Thatsachen sprechen aber deutlich gegen die Anschauungen, welche dem sog. periodischen Systeme der Elemente von Mendelejeff

zu Grunde liegen. Abgesehen davon, dass a priori gar kein Grund abzusehen ist, warum sich alle Elemente nach ihrem steigenden Atomgewichte in eine einzige Reihe müssten ordnen lassen, würde ein solches System doch nur dann als ein natürliches angesehen werden können, wenn alle Gruppen desselben durch Elemente von ähnlichem chemischem Charakter gebildet würden. Diese Forderung wird nun allerdings durch das periodische System in manchen Fällen erfüllt, z. B. durch die Gruppen F, Cl, Br, J oder O, S, Se, Te etc., aber in vielen, wenn nicht in der Mehrzahl der Gruppen finden wir zwischen und neben solchen zusammengehörigen Elementen andere, die nur dem System zu Liebe dahingestellt worden sind, z. B. Mn bei Cl und Br, Di zwischen Nb und Ta, Au bei Os, Ir, Pt oder gar bei den Alkalien etc. Was speciell diese Stellung des Mangans anlangt, so liegen für dieselbe keine anderen Gründe vor, als die Siebenwerthigkeit desselben und die Isomorphie von $KMnO_4$ mit $KClO_4$ — zwei Gründe, welche weder einzeln noch zusammengenommen als zwingend angesehen werden können. Denn die Uebermangansäure und die Ueberchlorsäure sind die einzigen Verbindungen dieser beiden Elemente, welche etwa in Parallele gestellt werden können, in allen anderen Punkten erweisen sich Mn und Cl als total verschieden. Dieses Beispiel beweist ebenfalls, dass die Valenz eines Elementes nichts mit dessen chemischem Charakter zu thun hat, und was den Isomorphismus zwischen $KMnO_4$ und $KClO_4$ betrifft, so beweist derselbe nicht mehr und nicht weniger als derjenige von Kalkspath und Natronsalpeter, d. h. in Bezug auf den chemischen Charakter von Mn und Cl und ihre Zusammengehörigkeit nichts. Mangan ist im Gegentheil nach Allem, was wir über dieses Element wissen, als der nächste Verwandte von Chrom und Eisen zu betrachten, mit denen es aber im System nicht in eine Gruppe vereinigt werden konnte. Gerade in diesem Falle würde es sich aber der Mühe verlohnen, der Forderung Mendelejeff's Genüge zu thun und die höchsten Oxydationsstufen von Cr (Ueberchromsäure) und Fe eingehend zu untersuchen, obgleich gerade die Resultate derartiger neuerer Forschungen (Ueber-

borsäure, Ueberschwefelsäure) den Vertheidigern des periodischen Systems ernstliche Schwierigkeiten bereiten, da sie das Fundament desselben, das regelmässige Ansteigen der Werthigkeit von Gruppe zu Gruppe zerstören. Das Studium der niederen Oxydationsstufen dürfte sich in der Folge als ebenso wichtig erweisen, wie dasjenige der höchsten; wenn es z. B. gelingen sollte, ein Chlorid Al_2Cl_4, analog Fe_2Cl_4, darzustellen, so würde dies von grösstem Interesse sein. Auf der Forderung, dass für die Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente vor allem der chemische Charakter derselben berücksichtigt werden muss, kann nicht fest genug bestanden werden, denn dieser ist die Resultante aller wichtigen ursprünglichen, zur Zeit noch undefinirbaren Eigenschaften der elementaren Atome, während die Valenz, wie oben gezeigt, nur nebensächliche Bedeutung besitzt.

Wenn nun aber der chemische Charakter einer Verbindung nicht von der Werthigkeit derselben abhängt, so muss er durch die Constitution bedingt werden — ein Satz, der bekanntlich mit bestem Erfolg für die Erklärung der Isomerien benutzt wird, der aber noch weiterer Anwendung fähig ist, wie hier wenigstens kurz angedeutet werden mag. Denn in der That ist bei unseren jetzigen Kenntnissen ein anderer Grund für die Aehnlichkeit, welche zwei oder mehrere Körper in ihrem chemischen Verhalten zeigen, nicht abzusehen, und es ist nur consequent, auch bei dem Vergleiche von sog. Elementen unter sich oder mit zusammengesetzten Radicalen auf denselben zurückzugreifen. Wenn K, Rb und Cs sich einander so ähnlich verhalten, so erklärt sich dies unmittelbar durch die Annahme, dass sie die gleiche Constitution besitzen; und wenn ihnen die Ammoniumbasen ebenfalls ähnlich sind, so können wir daraus schliessen, dass den genannten Metallen dieselbe Constitution zuzuschreiben ist, wie dem Ammonium: X_4Y. Dasselbe gilt für die alkalischen Erden und das Ammonplatindiammonium, sowie für das Cyan und die Halogene. Wie zwei wirklich elementare, von einander substantiell verschiedene Atome in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit zeigen könnten, ist nicht zu begreifen; im Gegentheil muss man erwarten — und Alles

deutet darauf hin, dass dem so ist — dass sie die denkbar grössten Verschiedenheiten darbieten werden. Die wirklich elementaren Substanzen werden daher auch nicht classificirt oder sonst in ein System gebracht werden können, sondern nur beliebig neben einander gestellt, und die nächsten Verbindungen derselben, zu denen unsere sog. Elemente gehören, werden nach dem nämlichen Principe geordnet werden müssen, wie jetzt die organischen Verbindungen, nach ihrer Constitution.

Leipzig, im October 1882.

Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat;

von

Eugen Obach.

Durch ein Referat in der Chemikerzeitung[1]), sowie in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft[2]) erfuhr ich vor Kurzem, dass E. Allary vorgeschlagen habe, den Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat und nachheriges Waschen zu reinigen. Diese Nachricht hat mich insofern interessirt, als ich schon vor längerer Zeit denselben Weg zur Reinigung versucht hatte, jedoch zu der Ueberzeugung gelangt war, dass durch Kaliumpermanganat eine ausreichende Reinheit des Schwefelkohlenstoffs nicht erzielt werden könne.

In meinen Laboratoriums-Journale finde ich hierüber folgende Aufzeichnung:

15. December 1879.

„Käuflicher CS_2 (300 Ccm.) mit einer ziemlich concentrirten Lösung von $KMnO_4$ (50 Ccm.) tüchtig durchgeschüttelt, zeigt

---

[1]) Chem. Zeitg. vom 9. Juni 1881, S. 403.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. vom 27. Juni 1881, S. 1395.

noch widrigen Geruch und scheidet mit Hg reichlich pulveriges HgS ab."

Ferner:

1. Januar 1880 (Fortsetzung).

„Es haben sich drei Schichten abgetrennt, zu unterst der CS_2, dann flockiges braunes H_2MnO_3, zu oberst die klare farblose wässrige Flüssigkeit. Der abgezogene CS_2 besitzt noch immer widrigen Geruch und giebt starke Reaction mit Hg."

Ein ähnliches Resultat wurde damals mit wässrigen Lösungen von Chromsäure, sowie von Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten, d. h. der Schwefelkohlenstoff wurde weder von den übel riechenden Oelen, noch von dem darin vorhandenen freien Schwefel befreit.

Zur Aufklärung des Widerspruches zwischen diesen meinen älteren Beobachtungen und dem neuerdings gemachten Vorschlage des Herrn E. Allary beschloss ich, bei nächster Gelegenheit weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Dies ist nun seitdem geschehen, und ich will an dieser Stelle über das Ergebniss derselben Bericht erstatten, indem ich gleichzeitig auch einige andere Versuche mit erwähne, die bei dieser Veranlassung angestellt wurden.

§ 1. Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Kaliumpermanganat.

A. Versuche mit reinem Schwefelkohlenstoff.

Zunächst schien es angezeigt, das Verhalten des völlig reinen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat näher kennen zu lernen. Der zu diesem Zwecke verwendete Schwefelkohlenstoff war allerdings schon vor einiger Zeit gereinigt worden, derselbe hatte jedoch, da er sorgfältig vor Licht und Feuchtigkeit geschützt gewesen war, seine Reinheit völlig bewahrt, er besass einen rein ätherischen Geruch.

1) In einer Stöpselflasche wurden 100 Ccm. desselben mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, und hierauf wurde aus einer Glashahnbürette tropfenweise Chamäleonlösung zugefügt. 100 Ccm. der betreffenden Chamäleonlösung entsprachen einer Eisenmenge von 1,665 Grm.

Nach Zusatz von $^1/_4$ Ccm. war das Wasser schwach purpurrosa gefärbt. Beim Durchschütteln hielt sich die Färbung mehrere Minuten unverändert, ging aber dann allmählich in Zwiebelroth über. Bei einem weiteren Zusatze von 1 Ccm. trat gleichfalls nach einiger Zeit diese Farbenänderung ein, welche eine Reduction der Chamäleonlösung anzeigte. Die zwei Flüssigkeiten wurden jetzt im Scheidetrichter getrennt, der CS_2 gewaschen und von Neuem mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, dem $^1/_2$ Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt wurde. Auch diesmal trat nach einiger Zeit die Farbenänderung ein, worauf wiederum getrennt und gewaschen wurde. Dieselbe Operation wurde noch zweimal wiederholt. Bei der vierten Behandlung trat die Aenderung der Färbung, welche der Zusatz von $^1/_4$ Ccm. Chamäleonlösung hervorgebracht hatte, erst nach Verlauf von mehr als einer Stunde ein.

Die bisherigen Versuche wurden im hellen Tageslichte ausgeführt. Um zu erfahren, ob die Gegenwart des Lichtes irgend welche Rolle bei der beobachteten Farbenänderung spiele, wurde die nächste Behandlung bei Lichtabschluss vorgenommen. Jetzt erfolgte die Reduction der Chamäleonlösung merkbar langsamer, dieselbe war erst nach $1^1/_2$ Stdn. eben erkennbar, trat jedoch nach längerem Verweilen im Dunkeln gleichfalls vollständig ein, indem die Farbe in's Braungelbe sich verändert hatte. Als der CS_2 ein sechstes Mal mit sehr verdünnter Chamäleonlösung behandelt wurde, und zwar im diffusen Tageslicht, trat die Reduction wiederum ebenso rasch ein, als bei den drei ersten Behandlungen. Alles zusammengerechnet hatten die 100 Ccm. jetzt $2^1/_2$ Ccm. der ursprünglichen Chamäleonlösung reducirt.

Es geht hieraus hervor, dass reiner Schwefelkohlenstoff an und für sich reducirend auf schwache Chamäleonlösung wirken kann und dass diese Reduction im Lichte rascher verläuft, als im Dunkeln, jedoch auch im letzteren Falle, und wie ein besonderer Versuch zeigte, auch bei Luftabschluss nicht unterbleibt. Selbstredend hatte man sich zuvor überzeugt, dass weder das destillirte Wasser, noch die Gefässe,

welche zu den Versuchen benutzt wurden, irgend welche reducirende Wirkung auf Chamäleonlösung ausübten.

2) Während bei dem soeben erwähnten Versuche die verdünnte Chamäleonlösung ohne weiteren Zusatz zur Verwendung kam, so wurde dieselbe jetzt mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Im Uebrigen wurde der Versuch in derselben Weise mit 100 Ccm. reinem Schwefelkohlenstoff und 50 Ccm. destillirten Wasser, dem nach und nach das Chamäleon zugefügt wurde, angestellt. Es zeigte sich, dass durch den Säurezusatz die Farbenänderung rascher erfolgte, als ohne denselben, so dass sehr bald völlige Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit eingetreten war. Im Ganzen wurden bei diesem Versuche nach und nach 2 Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt und entfärbt. Als der Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung wiederum mit metallischem Quecksilber geprüft wurde, konnte nach wie vor keine Färbung desselben beobachtet werden.

3) Bei den beiden vorhergehenden Versuchen wurde beobachtet, dass es in Bezug auf die Zeit, welche zur Entfärbung einer bestimmten Menge Chamäleonlösung durch reinen Schwefelkohlenstoff erforderlich war, nicht gleichgiltig ist, wie lange vor dem Zusatze derselben das Wasser schon in Berührung mit dem Schwefelkohlenstoff gewesen war. Diese Beobachtung schien für die Erklärung der Ursache der Entfärbung resp. Reduction des Chamäleons durch reinen Schwefelkohlenstoff von Bedeutung zu sein, und wurde demgemäss weiter verfolgt.

In jede von zwei gleichen Stöpselflaschen wurden 100 Ccm. frisch gereinigter Schwefelkohlenstoff gebracht und darauf 50 Ccm. destillirtes Wasser gegossen. Zu der einen Wassermenge wurden 0,5 Ccm. Chamäleonlösung sogleich hinzugefügt, erst nach Verlauf von etwa einer halben Stunde konnte eine Aenderung der Farbe deutlich wahrgenommen werden. Die zweite Flasche wurde vorläufig im Dunkeln bei Seite gestellt. Als nun nach ungefähr 15stünd. Stehen dem Wasser dieser Flasche ebenfalls Chamäleonlösung zugesetzt wurde, trat auf der Stelle Missfärbung derselben ein. Gleichzeitig konnte vor dem Chamäleonzusatze sowohl durch

Bleipapier, als auch schon durch den Geruch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Flasche erkannt werden, nachher war derselbe nicht mehr vorhanden. Der Grund der entfärbenden Wirkung des reinen Schwefelkohlenstoffs auf eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali war somit in der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelkohlenstoff und Wasser zu suchen, eine Umsetzung, welche demnach schon innerhalb eines verhältnissmässig kurzen Zeitraumes und selbst im Dunkeln vor sich gehen kann.

4) Zur weiteren Bestätigung dieser Schwefelwasserstoffbildung wurden drei Flaschen im Dunkeln hingestellt, deren eine nur reinen Schwefelkohlenstoff, die zweite nur destillirtes Wasser, die dritte aber gleichzeitig denselben Schwefelkohlenstoff und dasselbe Wasser enthielt. In alle drei wurden Papierstreifchen gehängt, die mit einer schwach sauren Lösung von Bleiacetat betupft waren. Nach einer Stunde war in der dritten Flasche bereits die Bildung von Schwefelblei bemerklich, nach vier Stunden war der Papierstreifen braun und nach noch längerer Zeit schwarz geworden. Die Streifen in den beiden anderen Flaschen zeigten auch nach vielen Stunden noch keine Färbung, aber nach sehr langem Verweilen war doch an dem über reinem Schwefelkohlenstoff aufgehängten Streifchen eine äusserst schwache Bräunung erkennbar. Diese rührte offenbar davon her, dass sich der dampfförmige Schwefelkohlenstoff mit dem Wasser der Bleilösung unter Schwefelwasserstoffbildung umgesetzt hatte.

Dieser Versuch bestätigt somit die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasser und Schwefelkohlenstoff, wenn man nicht gerade annehmen will, dass auch der sorgfältigst gereinigte Schwefelkohlenstoff noch immer fremdartige Schwefelverbindungen enthalte, welche sich ihrerseits mit Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff umsetzen.

5) Beinahe nach jeder Behandlung von reinem Schwefelkohlenstoff mit Chamäleonlösung wurde einerseits der Schwefelkohlenstoff auf freien Schwefel mit Quecksilber, andererseits die wässrige Flüssigkeit auf Schwefelsäure mit Chlorbarium geprüft. Hierbei zeigte sich, dass in allen Fällen mehr oder weniger Schwefelsäure gebildet worden

war, entsprechend der Menge Kaliumpermanganat, welche reducirt wurde; auch konnte in einzelnen Fällen in dem ursprünglich reinen Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung mit Chamäleonlösung freier Schwefel nachgewiesen werden. Das Auftreten des freien Schwefels schien nicht in directem Zusammenhang mit der Concentration der Chamäleonlösung zu stehen, welche benutzt wurde, wie es sich vermuthen liesse, sondern war davon abhängig, ob der Schwefelwasserstoff schon vorerst in dem Schwefelkohlenstoff durch Stehen unter Wasser fertig gebildet war, oder ob derselbe erst bei Gegenwart des Kaliumpermanganats aus dessen Lösungswasser entstanden war. Im ersten Falle konnte freier Schwefel nachgewiesen werden, nicht so im letzteren. Der jetzt zu beschreibende Versuch wird hierüber noch weiteren Aufschluss geben.

Reiner Schwefelkohlenstoff wurde mit einer starken Chamäleonlösung (1 Grm. in 30 Ccm.) durchgeschüttelt und in's Dunkle gestellt. Nach vielstündigem Stehen waren noch reichliche Mengen unzersetztes Permanganat vorhanden. Der gewaschene und filtrirte Schwefelkohlenstoff war völlig frei von gelöstem Schwefel. Der Schwefelkohlenstoff wurde jetzt mit einer sehr verdünnten Chamäleonlösung übergossen und wiederum in's Dunkle gestellt. Nach Waschen und Filtriren ergab die Quecksilberprobe eben eine Spur Schwefel zu erkennen.

Nun wurde der Schwefelkohlenstoff einzig und allein mit Wasser übergossen, jedoch ohne die Flasche ganz zu füllen, und letztere im diffusen Tageslichte hingestellt. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt und mit Quecksilber unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln geprüft, gab sich ein verhältnissmässig starker Schwefelgehalt kund, welcher der Färbung nach zu urtheilen etwa 1 Mgrm. pro Liter betragen mochte.[1])

Bei einem weiteren Versuche wurde reiner Schwefelkohlenstoff mit Wasser überschichtet hingestellt, ohne vorher mit Chamäleonlösung in Berührung gewesen zu sein. Nach

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 275.

ca. $1^1/_2$ tägigem Stehen im verdunkelten Zimmer waren beide Flüssigkeiten noch völlig klar und farblos, und in dem Schwefelkohlenstoff konnte kein freier Schwefel nachgewiesen werden. Als jetzt die Flasche, welche die zwei Flüssigkeiten enthielt, in's Sonnenlicht gebracht wurde, trübte sich der Schwefelkohlenstoff und war nach Verlauf einiger Stunden deutlich gelb gefärbt, derselbe enthielt nun eine merkbare Menge freien Schwefel in Lösung.

Das Resultat dieser Versuche ist somit, dass Schwefelkohlenstoff, welcher ursprünglich frei von gelöstem Schwefel ist, dadurch schwefelhaltig werden kann, dass etwa vorhandener Schwefelwasserstoff durch Kaliumpermanganatlösung zersetzt wird, oder auch schon dadurch, dass derselbe unter Wasser verhältnissmässig kurze Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. Letzteres ist eine längst bekannte Thatsache, dieselbe musste jedoch der Vollständigkeit halber hier nochmals bestätigt werden.

6) Es blieb noch übrig zu untersuchen, wie sich reiner Schwefelkohlenstoff gegen festes Kaliumpermanganat verhalte. In ein ungefähr 30 Ccm. fassendes Stöpselfläschchen wurde 1 Grm. krystallisirtes Permanganat gebracht, welches zuvor längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte, und es wurde dann das Fläschchen mit reinem trocknen Schwefelkohlenstoff ganz voll gegossen. Nach mehrtägigem Verweilen theils im Dunkeln, theils im Lichte wurde der Schwefelkohlenstoff auf gelösten Schwefel und einige der Krystalle auf Schwefelsäure geprüft, keines von beiden konnte nachgewiesen werden, so dass man annehmen kann, dass überhaupt keinerlei Einwirkung von Seiten des festen Permanganats auf den reinen Schwefelkohlenstoff stattgefunden hatte.

B. Versuche mit käuflichem Schwefelkohlenstoff.

a. Qualitative Versuche.

Nachdem die vorhergehenden Versuche den gewünschten Aufschluss über das Verhalten des reinen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat gegeben hatten, wurden

einige käufliche Sorten in dieser Hinsicht untersucht, welche mehr oder weniger unrein waren.

Die Verunreinigungen, denen man im Allgemeinen bei käuflichen Schwefelkohlenstoffsorten begegnet, sind bekanntlich dreierlei Art, nämlich:

1) feste, besonders aus freiem Schwefel bestehend;
2) flüssige, übelriechende, schwefelhaltige Oele von der Natur der Knoblauch- und Senföle;
3) gasförmige, ebenfalls zum Theil übelriechend, besonders nennenswerth ist Schwefelwasserstoff.

Zu diesen Versuchen dienten drei Sorten, bei welchen bald die eine, bald die andere dieser Verunreinigungen gegenüber den übrigen vorherrschte. Die Materialien sollen als No. I, II und III unterschieden werden.

Ihr Verhalten zu wässrigem Kaliumpermanganat war folgendes:

No. I. Das ursprüngliche Material färbt metallisches Quecksilber intensiv braungelb unter Abscheidung reichlicher Mengen von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber. Metallisches Kupfer wird nach einiger Zeit ganz schwarz, und selbst Silber hinterbleibt tief blauschwarz gefärbt, wenn der Schwefelkohlenstoff darüber destillirt wird. Das Material ist frei von Schwefelwasserstoff und enthält nur wenig übelriechende Oele. Die Hauptverunreinigung besteht somit hier aus freiem Schwefel.

100 Ccm. wurden mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, und diesem allmählich Chamäleonlösung zugefügt. Kleinere Mengen von 0,5 Ccm. wurden schon nach einigen Minuten entfärbt. Als hierauf noch 4 Ccm. zugefügt wurden, trat Farbenveränderung nach Verlauf von einer halben Stunde ein. In der filtrirten wässrigen Flüssigkeit konnte deutlich Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Schwefelkohlenstoff wurde gewaschen und mit einer neuen Menge Wasser übergossen, welchem 5 Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt wurden; auch diese wurden nach einer halben Stunde reducirt. Ein Gleiches war der Fall mit weiteren 10 Ccm., die nach nochmaligem Trennen und Waschen einer neuen Wassermenge zugefügt worden waren.

Als nun der Schwefelkohlenstoff nach diesen wiederholten Behandlungen mit im Ganzen 20 Ccm. Chamäleonlösung wieder geprüft wurde, konnte weder eine Abnahme des freien Schwefels, noch der übelriechenden Oele bemerkt werden.

No. II. Das ursprüngliche Material färbt metallisches Quecksilber gelb unter Abscheidung von nicht viel pulverigem Schwefelquecksilber. Kupfer wird erst nach einigen Tagen braunroth. Bei der Destillation über Silber bleibt dasselbe ganz ungefärbt. Das Material hinterlässt beim Verdunsten übelriechende Oele, ist aber frei von Schwefelwasserstoff. Die hauptsächlichste Verunreinigung besteht somit hier aus schwefelhaltigen schlecht riechenden Oelen.

150 Ccm. wurden mit 50 Ccm. Chamäleonlösung von der ursprünglichen Stärke durchgeschüttelt. Schon nach Verlauf von einer Stunde konnte eine Aenderung der Farbe erkannt werden. Beim Stehen über Nacht war nahezu völlige Reduction eingetreten. Als der Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung mit Permanganatlösung wieder geprüft wurde, zeigte er noch dasselbe Verhalten wie zuvor.

No. III. Dieses Material ist durch einen überaus reichen Gehalt an Schwefelwasserstoff ausgezeichnet, welcher sich schon beim Oeffnen der Flasche in unangenehmer Weise kundgiebt. Bleipapier wird momentan schwarz. Nebenbei enthielt das Material noch viel freien Schwefel und übelriechende Oele, so dass also alle drei Arten von Verunreinigungen in reichlicher Menge hier vertreten sind.

Nach Zufügen von Wasser und dann von Chamäleonlösung trat auf der Stelle Entfärbung ein. Selbst als der Schwefelkohlenstoff wiederholt rasch hintereinander mit Wasser gewaschen worden war, wurden noch grosse Mengen Chamäleon durch denselben reducirt. Durch mehrmaliges Behandeln damit konnte jedoch der Schwefelwasserstoff vollkommen entfernt werden, dagegen war in Bezug auf den Gehalt an freiem Schwefel und an Schwefelölen keine bemerkenswerthe Verminderung eingetreten.

Krystalle von Kaliumpermanganat in den ursprünglichen Schwefelkohlenstoff gebracht, verloren darin ihren metalli-

schen Schimmer und wurden tief schwarz und glanzlos. Nach längerem Verweilen hatten die Krystalle allen Schwefelwasserstoff entfernt, aber auch hier waren die übelriechenden Oele noch immer vorhanden und die Reaction auf freien Schwefel mit metallischem Quecksilber war eher etwas intensiver, als zu Anfang.

Diese Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit den zu Anfang mitgetheilten älteren Beobachtungen, dass weder gelöstes, noch festes Kaliumpermanganat im Stande ist, aus unreinem Schwefelkohlenstoff den freien Schwefel oder die übelriechenden Schwefelöle zu entfernen, dagegen war schon vorhandener Schwefelwasserstoff durch beides rasch und vollständig entfernt, wobei das feste Salz Bequemlichkeit halber jedenfalls der wässrigen Lösung vorzuziehen sein würde.

b. Quantitative Versuche.

Da sich bei den bisherigen, mehr qualitativen Versuchen eine Einwirkung des Kaliumpermanganats weder auf den in Lösung befindlichen Schwefel, noch auf die Schwefelöle zu erkennen gab, so wurde noch weiter untersucht, ob vielleicht die Rückstandsmenge, welche beim Verdampfen von unreinem Schwefelkohlenstoff hinterbleibt, dem Gewichte nach irgend welche Aenderung durch die Permanganatbehandlung erfahre.

Zu diesem Zwecke wurden vier Sorten käuflicher Schwefelkohlenstoff, sowie eine Probe reines Material zur gleichen Zeit und unter genau denselben Verhältnissen der Behandlung mit wässriger Permanganatlösung unterworfen. In jedem Falle wurde die Menge des Rückstandes, welche resp. bei 60° und bei 100° hinterblieb, vor und nach der Behandlung gewogen; ausserdem wurden jedesmal 9 Ccm. des betreffenden Materials mit 1 Ccm. reinem metallischen Quecksilber im Stöpselröhrchen durchgeschüttelt, und die Intensität der Reaction notirt. Bei der Bestimmung des Rückstandes verfuhr man in der Weise, dass 50 Ccm. langsam aus dem Wasserbade abdestillirt wurden, wobei man Sorge trug, dass die Temperatur des Bades nicht höher als 60° stieg, so dass nur

ein Verdunsten ohne Kochen eintrat. Nach beendeter Destillation wurde das Kölbchen noch sechs Stunden offen bei 60° erhalten und dann gewogen; hierauf folgte ein weiteres dreistündiges Erhitzen auf 100° und nochmaliges Wägen.

Genau 75 Ccm. des betreffenden Materials wurden mit 25 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, welchem 1 Ccm. der Normalchamäleonlösung zugesetzt worden war, und es wurde die Aenderung der Färbung der so erhaltenen verdünnten Permanganatlösung mit der Zeit beobachtet. Der Wechsel von Violettroth in's Weinrothe erforderte bei den verschiedenen Proben ganz verschiedene Zeiten, die sich von $^1/_2$ Stunde bis auf 2 Stunden beliefen. Alle Proben hatten jedoch nach Ablauf von 3 Stunden die braunrothe Farbe erreicht, welche zeigte, dass die Reduction der vorhandenen Permanganatmenge ziemlich zu Ende geführt war. Es wurde jetzt der Schwefelkohlenstoff von der überstehenden Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und hierauf zweimal mit destillirtem Wasser gewaschen; alsdann wurde jede Probe mit 50 Ccm. einer auf's Zehnfache der vorher benutzten Concentration verdünnten Chamäleonlösung behandelt resp. durchgeschüttelt. Diese sehr verdünnte und infolge dessen nur schwach gefärbte Lösung gestattete die Beobachtung der Farbenänderung mit grösserer Leichtigkeit und Sicherheit, als zuvor. Der Uebergang der Farbe in's Zwiebelrothe nahm $^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunden in Anspruch. Die längste Zeit war, wie sich erwarten liess, beidemal für den gereinigten Schwefelkohlenstoff erforderlich. Kurz nachdem die Reduction der geringen, in dem Lösungswasser enthaltenen Kaliumpermanganatmenge erfolgt war, wurden bei jeder der fünf Proben noch 10 Ccm. ursprüngliches Normalchamäleon zugesetzt. Nach kräftigem Durcheinanderschütteln und Verweilen über Nacht zeigte sich in allen Fällen die Manganlösung völlig verändert, und zwar überall in derselben Weise unter Abscheidung reichlicher Mengen von braunem flockigem Mangansuperoxydhydrat. Nach Trennen der beiden Flüssigkeiten und Waschen des Schwefelkohlenstoffs wurde letzterer in eine trockne Flasche durch ein Papierfilter filtrirt. Trotzdem darauf gesehen wurde, die

Verluste an Schwefelkohlenstoff während der Dauer der verschiedenen Operationen so gering als möglich zu machen, so ergab sich doch in jedem Falle ein Deficit von $9^1/_2$ bis 11 Ccm., im Mittel gerade 10 Ccm. für 75 Ccm. oder $13^1/_3$ % betragend. Ich erwähne diesen Umstand deshalb hier ausdrücklich, weil eine etwaige Zunahme der Rückstandsmenge durch die Permanganatbehandlung sich möglicherweise einfach durch dessen relative Anreicherung infolge der nicht zu verhütenden Verdunstung erklären liesse. Dass jedoch die, wie sich später zeigen wird, beinahe ausnahmslos beobachtete Rückstandszunahme nicht in dem Verdunstungsverluste allein begründet sein kann, werden die nachher mitzutheilenden Zahlen selbst auf's Beste darthun.

Die fünf Proben, welche der Reihe nach mit I, II, III, IV und V bezeichnet sein mögen, wobei I das gereinigte Material, II bis V die vier verschiedenen Handelssorten sein sollen, zeigten nun folgendes Verhalten vor und nach der Behandlung mit Permanganatlösung.

Das gereinigte Material I liess vor der Behandlung metallisches Quecksilber absolut ungefärbt, dagegen war nach der Behandlung eine allerdings nur geringe Färbung mit Sicherheit erkennbar.

No. II färbte Quecksilber vorher und nachher gelbbraun unter Abscheidung reichlicher Mengen von schwarzem pulverigen Schwefelquecksilber.

Auch bei III und IV zeigte die Quecksilberprobe keinen Unterschied zwischen vorher und nachher. Das Metall wurde intensiv gelb gefärbt ebenfalls unter Abscheidung von schwarzem Pulver, der Menge nach weniger bei IV als bei III, und letzteres wiederum weniger als bei II.

No. V gab mit Quecksilber etwa dieselbe Reaction als No. IV; dieselbe verlief nach der Behandlung eher etwas intensiver als zuvor. In den beiden Proben II und III wurde auch Kupfer nach einigen Stunden rothbraun und nach längerem Verweilen schwarzbraun gefärbt. Die bereits besprochene reducirende Wirkung auf die zwei verdünnteren Chamäleonlösungen erfolgten der Zeit nach in folgender Reihen-

folge: II, IV, III, V, I, bei II trat dieselbe am raschesten, bei I am langsamsten ein. Beidemal war diese Ordnung genau dieselbe.

Was nun die Gewichtsmengen des bei der Abdampfprobe hinterbleibenden Rückstandes betrifft, so finden sich dieselben, pro Liter berechnet, in der nachstehend mitgetheilten kleinen Tabelle zusammengestellt, und zwar sowohl vor als nach der Behandlung mit Chamäleonlösung.

Nummer des Materials.	Rückstandsmenge pro Liter in Milligrammen					
	hinterblieben bei 60° nach 6stündigem Erhitzen			hinterblieben bei 100° nach weiterem 3stünd. Erhitzen		
	vorher	nachher	Differenz	vorher	nachher	Differenz
I.	0	0	0	0	0	0
II.	206	272	+66	186	224	+38
III.	38	82	+44	16	74	+58
IV.	12	6	— 6	2	4	+ 2
V.	32	36	+ 4	4	6	+ 2

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass nur in einem einzigen Falle, und zwar bei No. IV, beim Erhitzen auf 60°, die Rückstandsmenge nach der Behandlung weniger war, als zuvor, in allen anderen Fällen trat eine ganz merkbare Vermehrung derselben ein. Diese Gewichtszunahme betrug nach dem Erhitzen auf 100° bei No. II 20,4 %, bei No. III nicht weniger als 362,5 %, bei No. IV 100 % und bei No. V endlich 50 %; dass sich diese beträchtlichen Zuwüchse nicht durch die Verdunstungsverluste erklären lassen, bedarf kaum der Erwähnung.

Vor jeder Wägung wurde durch das noch warme Kölbchen, in dem die Abdampfprobe vorgenommen worden war, für kurze Zeit ein trockner Luftstrom geblasen. Der von den verschiedenen Materialien hinterlassene Rückstand zeigte folgende Beschaffenheit:

No. I. Zartes, äusserst schwach gelblich gefärbtes Häutchen (unwägbar) ohne irgend welchen charakteristischen Geruch;

No. II. gelber krystallinischer Schwefel, mit üblem Geruch behaftet;
„ III. braungelbe Flocken, theilweise krystallinische Structur zeigend, unangenehm riechend;
„ IV. braungelbe Nadeln, sehr übelriechend;
„ V. braune Tröpfchen von widerlichem Geruch.

In keinem Falle konnte irgend ein Unterschied in der Natur des Rückstandes vor und nach der Behandlung wahrgenommen werden, namentlich der widrige Geruch trat nachher noch in eben demselben Grade auf, als zu Anfang.

Es zeigen somit diese Versuche, wie ich glaube, in überzeugender Weise, dass trotzdem die verschiedensten Materialien in das Bereich der Untersuchung gezogen worden sind, sich dennoch in keinem Falle eine Verminderung der hauptsächlichsten Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs, bestehend in schwefelhaltigen Oelen und freiem Schwefel, durch Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung constatiren liess; ja im Gegentheil, die verunreinigenden fremden Stoffe haben dabei noch eine mehr oder weniger bedeutende Zunahme erfahren.

In sämmtlichen wässrigen Lösungen, welche zur Behandlung der fünf Schwefelkohlenstoffproben gedient hatten, konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden, und zwar je nach dem ursprünglichen Gehalte an übermangansaurem Kali in grösserer oder geringerer Menge. Dies war in derselben Weise beim reinen Material No. I, wie bei den unreinen Sorten II—V der Fall, und es ist deshalb anzunehmen, dass der grösste Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Schwefels indirect aus dem Schwefelkohlenstoff selbst und weniger oder gar nicht von den schwefelhaltigen fremden Bestandtheilen herstamme. Es wurde durch Papierstreifchen, die mit essigsaurem Blei betupft waren, nachgewiesen, dass alle fünf Materialien von Hause aus völlig frei von Schwefelwasserstoff sind, der einzigen der Verunreinigungen, von welchen in der That nachgewiesen wurde, dass sie durch das Permanganat zerstört wird.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass, als ein sehr langsamer Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine verdünnte Chamäleonlösung geleitet wurde, diese letztere nach und nach dieselben Farbenänderungen durchlief, welche in Berührung mit Schwefelkohlenstoff beobachtet wurden. So lange noch die geringste Rothfärbung bemerkbar war, konnte man keinen Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmen. Als nach völliger Entfärbung mit dem Einleiten des Gases fortgefahren wurde, trübte sich die Flüssigkeit schwach milchig, dieselbe wurde jetzt mit reinem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und dieser hierauf mit Quecksilber geprüft. Es wurde eine starke Schwefelreaction erhalten. Die wässrige Lösung enthielt nachweisbare Mengen Schwefelsäure. Wurde die Permanganatlösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs mit etwas Salzsäure angesäuert, so erfolgte die Reduction noch etwas leichter und rascher, aber es trat jetzt eine kaum erkennbare Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel ein; auch hier konnte selbstverständlich Schwefelsäure nachgewiesen werden.

§. II. Verhalten des unreinen Schwefelkohlenstoffs zu einigen anderen Metallverbindungen.

Nach Beendigung der soeben mitgetheilten Versuche mit Kaliumpermanganat, welche zeigten, dass durch diese Substanz eine durchgreifende Reinigung des käuflichen Schwefelkohlenstoffs nicht erzielt werden könne, wurden in derselben Absicht noch andere Körper versucht, von denen es im Voraus wahrscheinlich erschien, dass sie auch auf die Senföle einwirken würden. Unter denselben befinden sich denn auch in der That einige, welche schon von Anderen als Reinigungsmittel vorgeschlagen worden sind, während die übrigen, soviel ich weiss, hierzu bislang noch nicht in Vorschlag gebracht wurden.

Bei den nun zu besprechenden Versuchen wurde ein käuflicher Schwefelkohlenstoff gebraucht, welcher insofern

als „typisch“ bezeichnet werden kann, als er reichlich durch Schwefelwasserstoff, durch schwefelhaltige Oele und durch freien Schwefel verunreinigt war.

Auf freien Schwefelwasserstoff wurde, wie früher, dadurch geprüft, dass ein mit einer schwach sauren Lösung von Bleiacetat befeuchteter Papierstreifen in dem oberen Raume der betreffenden Flasche eingehängt wurde. Die Prüfung auf fremde übelriechende Oele geschah so, dass ein Papierstreifen in die Schwefelkohlenstoffprobe eingetaucht wurde, welcher dann einige Augenblicke, nachdem der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt war, berochen wurde. Man hat dafür zu sorgen, dass man während des Verdunstens keinen Schwefelkohlenstoffdampf einathmet, sondern dass der Papierstreifen erst geprüft wird, wenige Secunden nachdem man mit dem Auge das Verschwinden der Flüssigkeit auf dem Papiere (am besten Filtrirpapier) beobachtet hat; alsdann hat die Geruchsprobe einen bedeutenden Grad von Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit. Eben so wenig jedoch, als man die Geruchsprobe zu frühzeitig vornehmen darf, weil die noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffdünste das Riechvermögen beeinträchtigen, darf man auch andererseits nicht zu lange Zeit nach beendeter Verdunstung verstreichen lassen, da in manchen Fällen auch der Geruch der schwefelhaltigen Oele, denen man nachspürt, wiederum verschwindet. Ein klein wenig Uebung lehrt bald den richtigen Zeitmoment treffen. Nach meiner Erfahrung kann die Geruchsprobe nur dann zu einem verlässlichen Urtheile führen, wenn dieselbe unter Beobachtung ähnlicher Vorsichtsmaassregeln vorgenommen wird, wie ich sie eben erwähnte; wollte man sein Urtheil darauf gründen, dass man einfach an der geöffneten Flaschenmündung riecht, wie es gewöhnlich geschieht, so könnte man unter Umständen groben Irrthümern unterworfen sein.

Damit ich bei der Beurtheilung der Proben möglichst von Selbsttäuschung verschont blieb, wurden die Papierstreifen stets von einem Assistenten in die mir unbekannte Probe getaucht und hierauf zu meiner Prüfung in ein an-

deres Zimmer gebracht. Eine jede Probe wurde mehrere Male in solcher Weise untersucht.

Zunächst wurden Körper in fester Form und gröblich gepulvertem Zustande zu den Versuchen verwendet, die Resultate waren folgende:

1) Kaliumbichromat (ebenso wie Kaliumpermanganat) entfernt den Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit ganz vollständig; der widrige Geruch der Schwefelöle zeigt sich noch immer, und der freie Schwefel hat ganz entschieden zugenommen.

2) Bleichromat in dichtem geschmolzenem Zustande entfernt den Schwefelwasserstoff sehr langsam, aber dennoch nach längerer Zeit ganz vollständig. Die übelriechenden Oele sind auch nach langem Stehen nicht vermindert, und der freie Schwefel hat sich vermehrt.

3) Calciumoxyd in der Form von gebranntem Kalk färbt sich sogleich intensiv gelb und der Schwefelwasserstoffgehalt nimmt mit der Zeit etwas ab, wird aber selbst nach längerem Stehen nicht gänzlich entfernt. Die übelriechenden Oele sind theilweise zersetzt, und auch in dem Gehalte an freiem Schwefel scheint eine Verminderung eingetreten zu sein.

Mit Bezug auf die Ursache der Gelbfärbung des Calciumoxydes durch Schwefelkohlenstoff sind einige Versuche mit verschiedenen Sorten angestellt worden, jedoch soll auf diese hier nicht weiter eingegangen werden.

4) Chlorkalk entfernt den Schwefelwasserstoff auf der Stelle, ebenso wirkt er auf die Senföle, und, wie es scheint, selbst auf den freien Schwefel ein, wenigstens wurde nachher mit metallischem Quecksilber kein Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberchlorür erhalten. Der Geruch nach unterchloriger Säure haftet dem Schwefelkohlenstoff selbst nach oftmaligem Waschen mit Wasser immer noch hartnäckig an, wobei die letzten Waschwasser keinen Unterchlorigsäuregeruch mehr zeigen. Es wurden mehrere Versuche gemacht, die unterchlorige Säure aus dem mit Chlorkalk behandelten Materiale zu entfernen, doch haben dieselben bis jetzt noch

zu keinen zufriedenstellenden Resultaten geführt, dieselben sollen aber weiter fortgesetzt werden, sobald Zeit und Gelegenheit es gestatten.

Es wurden nun noch einige Quecksilberverbindungen versucht. Ich hatte in meiner früheren Mittheilung[1]) über Schwefelkohlenstoff gezeigt, dass metallisches Quecksilber nur den freien Schwefel zu entfernen vermag, dagegen gar nicht auf die übelriechenden fremden Oele einwirkt; indem ich dies hier nochmals bestätige, kann ich jetzt noch hinzufügen, dass auch der Schwefelwasserstoff keinerlei Verminderung durch dasselbe erfährt.

5) Quecksilberchlorid, welches von Cloëz vorgeschlagen wurde, wirkt sehr rasch auf den Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff, ebenso werden die übelriechenden Oele zum grossen Theile, jedoch nicht vollständig, entfernt; so zeigte sich ein Schwefelkohlenstoff noch immer übelriechend, nachdem er über ein Vierteljahr mit Quecksilberchlorid (20 Grm. pro 400 Ccm.) in Berührung gewesen war. Aehnliches wurde auch mit anderen Schwefelkohlenstoffsorten beobachtet. Der freie Schwefel wird nicht bemerkenswerth vermindert.

6) Quecksilbersulfat (Hg_2SO_4) in der Form, in welcher dasselbe zu den Marié-Davy'schen Elementen verwendet wird, wirkt etwas langsamer auf den Schwefelwasserstoff ein, als das Chlorid, entfernt denselben aber dennoch allmählich vollkommen. Auch die Senföle werden bei längerem Stehen entfernt, und nur der freie Schwefel scheint nicht merkbar abgenommen zu haben.

7) Quecksilbersulfat und metallisches Quecksilber gleichzeitig angewendet entfernen mit der Zeit alle Verunreinigungen vollständig, und man erhält ein Produkt von rein ätherischem Geruche und ohne wesentlichen Verdampfungsrückstand.

Im Anschlusse an die genannten Körper in fester Form wurden auch einige Versuche zur Entfernung des Schwefel-

---

[1]) S. dies. Journ. [2] 18, 273.

wasserstoffs mit Salzlösungen angestellt. Versucht wurden wässrige Lösungen von Kupfersulfat, Bleinitrat, Kaliumbichromat und Quecksilberchlorid. Der Schwefelwasserstoff konnte, wie sich erwarten liess, durch sämmtliche vier Lösungen entfernt werden, jedoch sind der leichteren Trennung von dem Schwefelkohlenstoff halber die Salze in fester Form den Lösungen unstreitig vorzuziehen.

§ III. Vorschlag zur gründlichen Reinigung des käuflichen Schwefelkohlenstoffs.

Wenn es sich darum handelt, für Laboratoriumszwecke kleinere Schwefelkohlenstoffmengen von einigen Litern zu reinigen, so gebe ich bis auf Weiteres der jetzt zu beschreibenden Methode den Vorzug vor anderen, obgleich dieselbe mehrere Einzeloperationen erfordert und deshalb etwas umständlich genannt werden muss. Insofern nicht ganz ausnahmsweise Verunreinigungen zugegen sind, welche mir bislang noch nicht begegneten, wird der vorgeschlagene Weg stets zum Ziele führen.

Das käufliche Material wird zuvörderst von etwa vorhandenem Wasser abgetrennt und durch ein trocknes Papierfilter von mechanischen Unreinigkeiten befreit, wobei dasselbe unmittelbar in eine geräumige Kochflasche filtrirt wird, in der sich einige Stücke gebrannter Kalk befinden. Hierauf wird aus 60°—70° warmem Wasserbade abdestillirt unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge, es hinterbleibt beinahe aller freie Schwefel, sowie ein Theil der übelriechenden Oele. Das Destillat enthält jetzt in den meisten Fällen Schwefelwasserstoff, welcher von der zersetzenden Einwirkung des Kalks auf einige der fremden Schwefelverbindungen herrührt und ausserdem noch übelriechende Oele und etwas freien Schwefel; dasselbe wird mit gröblich gepulvertem Kaliumpermanganat (ca. 5 Grm. pro Liter) ausgeschüttelt und damit einige Zeit stehen gelassen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist. Das von dem Pulver abgegossene Material enthält jetzt noch einige der fremden schwefelhaltigen Oele und etwas mehr freien

Schwefel, als vor der Behandlung mit Permanganat. Dasselbe wird in einer starken Stöpselflasche mit einigen Cubikcentimetern reinem Quecksilber kräftig durchgeschüttelt, bis aller freie Schwefel gebunden ist; erst dann werden zu dem Metalle noch ca. 25 Grm. Quecksilbersulfat pro Liter Flüssigkeit zugefügt und damit umgeschüttelt. Der Grund hierfür ist der, dass das Quecksilbersalz leichter und vollständiger auf die schwefelhaltigen Oele einwirken kann, wenn zuvor der freie Schwefel entfernt worden ist. Noch besser ist es, wenn man den Schwefelkohlenstoff von dem metallischen Quecksilber abgiesst, ehe derselbe mit dem Sulfat behandelt wird. Durch die Geruchsprobe überzeugt man sich davon, dass sämmtliche senfölhaltigen Körper weggenommen sind. Alsdann wird von dem Salze direct in eine Kochflasche mit einigen Stückchen porösem Chlorcalcium gegossen und der nun reine und völlig trockne Schwefelkohlenstoff unmittelbar in die zur Aufbewahrung bestimmte, sorgfältig getrocknete und mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbare Flasche destillirt. Hierbei sollte das helle Tageslicht möglichst ausgeschlossen bleiben. Als Aufbewahrungsgefässe dienen mir Glasflaschen von ca. $2^1/_2$ Liter Inhalt, welche in Blechfutteralen, die innen geschwärzt sind, stecken. Diese sind so eingerichtet, dass beim Gebrauch der Flasche nur ein kleiner Blechdeckel abgenommen zu werden braucht, so dass während dieser Zeit nur wenig Licht zutreten kann. Derartige Blechhülsen haben sich sehr gut bewährt, indem Schwefelkohlenstoff in dieser Weise geschützt selbst in halbvoller Flasche seine ursprüngliche Reinheit viele Monate absolut bewahrte. Noch muss ich darauf aufmerksam machen, dass die einzelnen Operationen des angegebenen Weges zur Reinigung in der Weise aufeinanderfolgen sollten, wie es angeführt wurde, da nur in diesem Falle jede Behandlungsweise nebenbei auch diejenigen Verunreinigungen mit entfernt, welche durch die vorhergehende Operation von Neuem gebildet wurden, nämlich Schwefelwasserstoff bei der Destillation über Kalk, und freien Schwefel bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat entstanden.

Bei der von Friedburg empfohlenen Reinigungsmethode[1]) durch Schütteln mit rother rauchender Salpetersäure steht zu befürchten, dass hierbei die Reductionsprodukte bei der anerkannt bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Schwefelkohlenstoffs für Dämpfe nur schwierig vollständig wieder entfernt werden können.[2]) Diese Befürchtung ist es auch namentlich, welche mich bisher davon abhielt, die Salpetersäure zur Reinigung zu benutzen, da für die Zwecke, zu welchen ich das gereinigte Material nöthig hatte, nichts so ungeeignet gewesen wäre, als gerade die Gegenwart selbst von Spuren von Säure.

§ IV. Verhalten des schwefelwasserstoffhaltigen Schwefelkohlenstoffs gegen einige Metalle.

Da ich seiner Zeit zur approximativen Bestimmung des im Schwefelkohlenstoff enthaltenen freien Schwefels den Grad der Färbung in Vorschlag brachte, welchen die Metalle Quecksilber, Kupfer und Silber innerhalb einer gewissen Zeit in demselben erleiden, und da ich damals nur auf die gleichzeitig vorhandenen Oele als möglicherweise störende Ursache Rücksicht nahm[3]), dagegen nicht auf das etwaige Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, so glaubte ich das Versäumte jetzt nachholen zu müssen.

Zunächst sei daran erinnert, dass eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff bei Abschluss der Luft auf Silber gar nicht, auf dichtes Kupfer kaum merkbar und auf Quecksilber nur wenig einwirkt, dass dagegen bei Gegenwart der Luft alle drei Metalle rasch Schwefel unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle aufnehmen[4]), wobei sich ihre Oberfläche entsprechend färbt. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann das Gesagte bestätigen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1616; 1876, S. 127.

[2]) Aehnlich wie es für die unterchlorige Säure beim Chlorkalk beobachtet wurde.

[3]) Dies. Journ. [2] 18, 272.

[4]) Gmelin's Handb. d. anorgan. Chemie. Neueste Aufl. Bd. I, Abth. 2, S. 221.

Reiner Schwefelkohlenstoff, in welchen bei Eistemperatur trocknes Schwefelwasserstoffgas langsam eingeleitet worden war, verhielt sich dem Schwefelwasserstoffwasser ähnlich. Bei Ausschluss der Luft wurde Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer nach längerem Verweilen deutlich gefärbt. Bei Gegenwart von Luft trat die Färbung stärker hervor, dieselbe war jetzt auch beim Silber bemerklich, Quecksilber zeigte nach einigen Minuten gelbliche Färbung, und Kupfer war nach $1^1/_2$ Stunden braunschwarz angelaufen. Damit also die Metallfärbungen nicht durch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs beeinflusst werden können, ist es zweckmässig, das Probefläschchen ganz mit dem zu prüfenden Schwefelkohlenstoff anzufüllen und dann das betreffende Metall hinzuzufügen. Oder man schüttelt den Schwefelkohlenstoff erst mit einem Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff, welches auf den freien Schwefel nicht einwirkt.

§ V. Unterschied der sauren und der alkalischen Bleilösung in Berührung mit Schwefelkohlenstoffdampf.

Bei der Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf die Gegenwart von Schwefelwasserstoff durch ein in die Flasche gehängtes, mit Bleiacetat befeuchtetes Papierstreifchen wurde gelegentlich anstatt der bisher angewendeten schwach sauren Lösung eine solche benützt, welche durch Natronhydrat alkalisch gemacht worden war. Hierbei zeigte sich ein auffallender Unterschied; während durch ein und dieselbe Schwefelkohlenstoffprobe die schwach saure Bleilösung selbst nach stundenlangem Verweilen in der Flasche völlig ungefärbt blieb, trat bei dem alkalischen Streifen sogleich Braun- und bald darauf Schwarzfärbung ein. Ein solcher Unterschied im Verhalten der sauren und alkalischen Lösung konnte nicht wohl einzig und allein in der verschiedenen Empfindlichkeit gegen freies Schwefelwasserstoffgas begründet sein, hier mussten offenbar noch andere Umstände mitwirken. Um jedoch in letztgenannter Hinsicht bestimmten Aufschluss

zu erhalten, wurden folgende Zwischenversuche angestellt. Auf einem Stück Filtrirpapier wurden neben einander zwei Stellen, die eine mit saurer, die andere mit alkalischer Bleilösung betupft, und hierauf das Papier über die Mündung einer, schwaches Schwefelwasserstoffwasser enthaltenden Flasche gehalten. Beide Stellen färbten sich gleich rasch und gleich stark, ja wenn man überhaupt einen Unterschied wahrnehmen konnte, so war es eher zu Gunsten der sauren Lösung, als umgekehrt. Dieser Versuch wurde mehrmals mit immer demselben Erfolge wiederholt. In einem anderen Falle wurden zwei Flaschen, jede halb mit demselben, sehr schwachen Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, und in die eine ein Papierstreifen mit saurem, in die andere ein solcher mit alkalischem Bleiacetat gehängt, bei beiden konnte nach 18 Secunden die beginnende Färbung erkannt werden, welche nach einigen Minuten ihr Maximum erreichte. Jetzt wurden beide Streifen entfernt und durch neue ersetzt, jedoch so, dass in der Flasche, in welcher soeben der saure Streifen war, nun der alkalische eingehängt wurde, und umgekehrt. Keiner der Streifen wurde selbst nach langem Verweilen irgend merkbar gefärbt. Diese Versuche zeigen deutlich, dass sich die saure und die alkalische Lösung gleich empfindlich gegen freien Schwefelwasserstoff verhalten, sowie dass das saure Bleiacetat keinen Schwefelwasserstoff unabsorbirt zurücklässt, der etwa noch durch eine alkalische Bleilösung zu entdecken wäre. Nachdem diese Frage entschieden war, wurden gleichzeitig Versuche mit fünf verschiedenen Schwefelkohlenstoffsorten im erwähnten Sinne angestellt. Die eine Sorte war rein, die vier anderen dagegen käufliche Materialien. Streifen mit schwach saurer Bleilösung blieben bei allen Proben, selbst nach längerem Verweilen, gänzlich ohne Färbung, hingegen zeigte die alkalische Lösung bei einer Probe schon nach $^1/_4$ Minute schwache Färbung, während dies bei den vier übrigen, das gereinigte Material mit inbegriffen, erst nach Verlauf von ca. 2 Minuten der Fall war; die Intensität der Färbung der Streifen nahm hierauf bei allen rasch zu. Nach Entfernung der Papierstreifen wurden alle Schwefelkohlenstoffproben mit einer Lösung von

Kaliumpermanganat überschichtet und nun von Neuem alkalische Streifen in die Flaschen eingehängt. Jetzt konnte mit Sicherheit angenommen werden, dass kein freies Schwefelwasserstoffgas aus dem Schwefelkohlenstoff zu der Bleilösung gelangen konnte, trotzdem trat die Färbung noch genau in derselben Weise ein wie zuvor, und zwar wiederum bei der einen Probe rascher und intensiver, als bei den vier übrigen. Dass einerseits die Bildung von Schwefelblei auch bei dem reinen Materiale auftritt, zeigt, dass das Alkali der Lösung zersetzend auf den Schwefelkohlenstoffdampf einwirkte; dass andererseits jedoch ein so auffallender Unterschied zwischen einem der käuflichen Materialien und den drei übrigen existiren kann, der sich auch bei Gegenwart von Kaliumpermanganat noch zeigt, beweist das Vorhandensein einer leichter zersetzlichen flüchtigen Schwefelverbindung in dem ersteren, welche in den anderen nicht zugegen ist. Interessant ist nebenbei, dass selbst auf diese zersetzbare Substanz das Permanganat ohne Einfluss zu sein scheint. Mit dem Schwefelkohlenstoff, welcher das erwähnte ausnahmsweise Verhalten zeigte, wurden noch einige weitere Versuche angestellt, welche noch kurz angeführt werden sollen. Es wurden Papierstreifen mit destillirtem Wasser, mit saurem Bleiacetat und saurem Bleinitrat befeuchtet, längere Zeit in die Flasche eingehängt und nach dem Herausnehmen mit Natronhydrat betupft, es erfolgte keine Färbung; dieselbe zeigte sich aber sofort, als jetzt die alkalisch gemachten Bleipapiere wieder in die Flasche gehängt wurden, und zwar verhielt sich die Nitratlösung genau so wie diejenige des Acetats. Wurde ein mit schwacher Natronlauge befeuchtetes Streifchen in die Flasche gebracht, so färbte sich dasselbe schwach gelblichbraun, nach dem Herausnehmen mit Bleilösung betupft, trat auf der Stelle die Bildung von Schwefelblei ein. Als anstatt Natronhydrat eine alkalisch reagirende Lösung von Natriumcarbonat zum Befeuchten des Streifens benutzt und dieser eingehängt wurde, trat beim nachherigen Betupfen mit Bleilösung nur die Bildung von weissem Bleicarbonat ein. Das Natriumcarbonat hatte somit nicht zersetzend auf die schwefelhaltigen, in Dampfform vor-

handenen Körper eingewirkt, wie es beim Hydrat der Fall gewesen war.

Papierstreifen, welche mit alkalischer Bleiacetat- und -nitrat-Lösung angefeuchtet wurden, gaben auch bei reinem Schwefelkohlenstoff Färbung, bedurften jedoch der acht- bis zehnfachen Zeit dazu im Vergleiche mit der vorher benutzten käuflichen Sorte; beide Bleisalze verhielten sich übrigens auch hier ganz gleich. Ein mit Natronhydrat befeuchteter Streifen, der einige Zeit dem Dampfe von reinem Schwefelkohlenstoff ausgesetzt war, wurde beim Betupfen mit Bleilösung ebenfalls momentan gelbbraun. Eine kleine Menge reiner Schwefelkohlenstoff wurde mit Wasser übergossen, diesem etwas alkalisches Bleiacetat zugesetzt und dann umgeschüttelt; erst ganz allmählich trat die Bildung von Schwefelblei ein. Als derselbe Versuch mit dem bisher benutzten käuflichen Material angestellt wurde, wurden sogleich reichliche Mengen Schwefelblei abgeschieden. Auch nach dem Ausschütteln mit Bleilösung wurde in beiden Fällen ein alkalischer Bleipapierstreifen noch immer gefärbt. Alle diese Versuche zeigen übereinstimmend, dass alkalische Bleilösungen nicht allein zersetzend auf gewisse fremde Schwefelverbindungen, sondern auch mit der Zeit auf den Schwefelkohlenstoff selbst wirken, dieselben dürfen somit nicht zur Prüfung auf das Vorhandensein von freiem Schwefelwasserstoff im Schwefelkohlenstoff benutzt werden, hierzu muss man sich schwach saurer Bleisalze bedienen.

§ VI. Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Ehe ich zum Schlusse in gedrängter Kürze die Resultate zusammenstelle, zu denen die vorstehenden Untersuchungen geführt haben, darf ich es nicht unterlassen hervorzuheben, dass ich glaubte, besonders die Versuche, welche sich auf das Verhalten des reinen und käuflichen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat beziehen, mit einiger Ausführlichkeit behandeln zu müssen; einmal deshalb, weil dieselben als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Ver-

suche dienten, und dann, weil ihr Ergebniss im Widerspruche mit anderen Beobachtungen steht. Zudem hat es beinahe den Anschein, als ob manche Chemiker, die es sich zur Aufgabe stellten, Reinigungsmethoden für Schwefelkohlenstoff ausfindig zu machen, nicht genügend darüber im Klaren seien, welcher Natur denn eigentlich die verunreinigenden Körper sind, auf die sie mit den vorgeschlagenen Mitteln einwirken wollen. Auch bei Beurtheilung des Erfolges eines neuen Reinigungsprocesses sind, wie wir gesehen haben, einige Vorsichtsmaassregeln zu beachten, ohne deren Berücksichtigung man sehr leicht Täuschungen unterliegen kann.

Als hauptsächlichste Resultate, welche diese Untersuchungen ergeben haben, sind folgende aufzuführen:

1) Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder angesäuerte wässrige Lösungen wirken direct auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebenso wenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senfölartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht.

2) Die durch reinen Schwefelkohlenstoff bewirkte langsame Reduction der Permanganatlösung erfolgt secundär durch den Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichtes durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird.

3) Bei unreinem Schwefelkohlenstoff nimmt durch wiederholte und länger dauernde Behandlung mit Kaliumpermanganat die Menge des beim Verdampfen hinterbleibenden Rückstandes in den meisten Fällen zu.

4) Unter einer Reihe von Substanzen, welche als Reinigungsmittel versucht wurden, ergab pulverförmiges Quecksilbersulfat in Bezug auf die Entfernung der senfölartigen Körper die besten Resultate.

5) Zur gründlichen Reinigung führt, nach vorausgehender Trennung des Schwefelkohlenstoffs von Wasser und Schmutz, folgender Weg zum Ziele: Destillation über gebranntem Kalk, Ausschütteln mit gepulvertem Kaliumper-

manganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit Quecksilbersulfat; schliesslich Rectification über Chlorcalcium direct in die Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist.

6) Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein, unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle. Bei Luftausschluss hingegen wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer immer noch deutlich gefärbt.

7) Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff sollte die Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel, wenn dieser nur in geringer Menge zugegen ist, stets in ganz gefüllter Probeflasche, d. h. bei Luftabschluss vorgenommen werden.

8) Alkalische Bleilösungen zersetzen den Schwefelkohlenstoffdampf nach kürzerer oder längerer Zeit, ebenso manche der senfölartigen Körper, unter Bildung von Schwefelblei, und können deshalb im vorliegenden Falle nicht zur Reaction auf freien Schwefelwasserstoff dienen.

Der experimentelle Theil dieser Untersuchungen war in seinem wesentlichen Theile schon vor mehr als einem Jahre beendet, und auch die Abhandlung schon vor längerer Zeit entworfen, allein erst jetzt konnte ich zu deren Publication die letzte Hand anlegen.

Woolwich, Mitte August 1882.

Begründung meiner Urtheile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualification;

von

H. Kolbe.

Nachdem ich unlängst in diesem Journal (Bd. 25, S. 367 und 368), wie wiederholt früher, ausgesprochen hatte, dass Baeyer ein vortrefflicher Experimentator, im Uebrigen aber blos Empiriker ist, dass ihm zur wissenschaftlichen Bearbeitung chemischer Fragen Sinn und Begabung fehlen, und dass die von ihm versuchten Interpretationen der Ergebnisse seiner Experimente Unkenntniss und speciell Mangel an Vertrautheit mit den Principien einer wahren Naturforschung bekunden, ist mir mündlich wie brieflich freundschaftlichst insinuirt worden, mein Urtheil sei zu scharf, sei ungerecht, und ich möge nur Baeyer's in den Annalen der Chemie Bd. 183, S. 1 ff. (1876) und Bd. 202, S. 36 ff. (1880) veröffentlichte Abhandlungen: „Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen" studiren, ich würde ihn dann günstiger beurtheilen.

Ich bekenne, dass ich diese beiden Abhandlungen bis vor Kurzem blos durchblättert habe, um mir von dem sachlichen Inhalte derselben oberflächlich Kenntniss zu verschaffen, und dass ich jedesmal, wenn ich einen neuen Anlauf dazu nahm, die Blätter mit einem gelinden Schauder wieder aus der Hand legte, nicht blos wegen der darin gebrauchten geschmacklosen, dem Gedächtniss nicht einzuprägenden Nomenclatur[1]), sondern auch wegen des schauderhaften Stils und der schülerhaften formalen Behandlung, sodann wegen Baeyer's mangelnden Verständnisses für die eigenen Versuche.

Erst in neuester Zeit, als ich mich durch Bearbeitung des Capitels: „Phtaleïne und Phtalide" für mein kurzes

---

[1]) Beispiele: *Phtaleïn*, *Phtalid*, *Phtalin*. *Phtalideïn*, *Phtalidin*, *Phtalol* etc.

Lehrbuch der organischen Chemie gezwungen sah, von Baeyer's zwei Abhandlungen gründlichere Einsicht zu nehmen, habe ich es über mich vermocht, dieselben wirklich zu studiren.

Mein Urtheil über Baeyer's wissenschaftliche Qualität, wenn er die Grenze mechanischen Experimentirens überschreitet, und über seine Unwissenheit in den Principien exacter Naturforschung ist durch diese eingehendere Lectüre nicht gemildert, vielmehr beträchtlich verschärft worden. Jene Abhandlungen geben den schlagendsten Beweis davon, dass Baeyer, jedenfalls in Folge der Unklarheit seiner chemischen Vorstellungen, nicht klar, nicht logisch denkt, und dass er ausser Stande ist, seinen verschwommenen Anschauungen mit verständlichen Worten Ausdruck zu geben.

Das sind schwere Vorwürfe, Baeyer's Freunde werden vielleicht sagen: „Insulten", doppelt schwer, weil sie einen Universitätsprofessor treffen, welchem man doch höhere Bildung zutrauen muss. — Dafür die Beweise zu liefern, wird mir nicht schwer; ich lasse Baeyer selbst reden, und bitte den Leser um nichts weiter, als dass er Baeyer's Darlegungen, welche ich hier wiedergebe, mit kritischem Blicke lese, dass er bei jedem Satze sich frage oder zu errathen sich bemühe, was Baeyer damit habe sagen wollen.

Ich wähle den Abschnitt seiner Abhandlung „über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen", welcher in den Annalen der Chemie Bd. 183, S. 9 u. f. steht, und die Ueberschrift: „Constitution des Fluoresceïns" trägt.

Der nachfolgenden wörtlichen Wiedergabe eines Theils desselben (mit fetter Schrift) schicke ich die Bemerkung voraus, dass, was dem Einen oder Anderen vielleicht noch unbekannt ist, bei Baeyer sich Alles um Formeln dreht, dass für ihn das höchste Ziel der Chemie die Gewinnung (Erlangung) einer Formel (oder eines Formelbildes) ist, und dass bei ihm das Erforschen der chemischen Constitution auch nur im kindlichen Spiel mit Formeln besteht. Dass die Formeln leicht verständliche symbolische Ausdrücke von klar gedachten chemischen Vorstellungen sein sollen, dass sie nebensächlich, nöthigenfalls entbehrlich sind, hat

Baeyer heute noch nicht begriffen. Ihm sind in seinen Abhandlungen die Formeln und ist das Formuliren das Höchste, der Text nebensächlich.[1]) — Nachdem er uns das Indigblau als Regenschirm und als Treppenthurm illustrirt hat, darf Niemand sich wundern, wenn wir demnächst einmal eine Abhandlung von ihm zu sehen bekommen, welche blos aus Formelbildern besteht.

Baeyer sagt S. 9 der citirten Abhandlung:

Wenn Phtalsäureanhydrid auf Phenol einwirkt (, so H. K.) findet eine Wasserabspaltung zwischen (sic! H. K.) dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Moleküle Phenol statt, während die beiden COgruppen mit der frei gewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O + 2(C_6H_5OH) = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO.C_6H_4(OH)\\CO.C_6H_4(OH)\end{matrix} + H_2O.$$

Ich bitte den Leser, sich aufrichtig zu sagen, ob ihm vorstehender Satz verständlich wäre, ohne die beigegebene Gleichung? — Wenn ich letztere — nicht die voraufgehenden Worte, denn diese sind unverständlich — richtig interpretire, so hat Baeyer sagen wollen: „Wenn Phtalsäureanhydrid und Phenol auf einander einwirken, so vereinigt sich der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit zwei Atomen Wasserstoff aus je einem Phenyl der zwei Moleküle Phenol zu Wasser, welches frei wird, und an Stelle dieser zwei Atome Wasserstoff tritt das zweiwerthige Phtalsäureradical: $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)$." Das ist auch ohne Formelgleichung fasslich und Jedermann leicht verständlich.[2])

---

[1]) Hätte Göthe die moderne Structurchemie gekannt, er würde vielleicht Faust in seinem Monologe statt: „Geschrieben steht, im Anfang war das Wort," verbessernd haben sagen lassen: „im Anfang war die Formel!", und wahrscheinlich würde er Mephistopheles in der Hexenküche die Worte in den Mund gelegt haben:

„Es glaubt jetzt Jedermann, wenn er nur Formeln sieht,
Es müsse sich dabei doch auch was denken lassen."

[2]) Ich meinerseits würde den Vorgang anders, im umgekehrten Sinne aufgefasst und das Produkt, das sog. Phenolphtaleïn, als das

Wie wenig klar Baeyer sich über jenen Vorgang ist, und wie wenig er sich klar darüber auszusprechen vermag, beweisen seine Worte: „während die beiden COgruppen mit der frei gewordenen Affinität (soll doch wohl heissen: mit den frei gewordenen Affinitäten! H. K.) an die Stelle der Wasserstoffatome treten."

Nicht die zwei COgruppen mit „der frei gewordenen Affinität" treten an die Stelle der zwei Wasserstoffatome, sondern das die zwei Atome Carbonyl enthaltende Phtalsäureradical: $\left(C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}\right)$! Aber ein Phtalsäureradical in dessen Verbindungen anzunehmen, ist verpönt, vom Meister Kekulé verboten, und Baeyer ist ein viel zu gehorsamer Schüler, als um sich auf eigene Füsse zu stellen.

Das Verhalten des Phenolphtaleïns lässt keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufkommen.[1])

Wenn doch die sich unfehlbar dünkenden Epigonen beim Niederschreiben ihrer kecken Behauptungen bescheiden sich fragen wollten: „würden eben so auch wohl unsere Meister und Vorbilder: Berzelius, Liebig, Wöhler, Bunsen geschrieben haben?!

...und eben so wenig ist ein Grund vorhanden, welcher dafür spräche[2])**, dass die Phtalsäure bei der Einwirkung auf die complicirteren Phenole** (was sind complicirtere Phenole? H. K.) **anders in dieselben eingreift. Con-**

Substitutionsprodukt des Phtalsäureanhydrids gedeutet haben, welches an Stelle des Anhydridsauerstoffs zwei Atome Oxyphenyl enthält. — Wer nicht, wie Baeyer, blos in Formeln denkt, wird begreifen, dass die eine Auffassung von der anderen wesentlich verschieden ist.

[1]) In Baeyer's Sittenlexicon ist das Wort „Bescheidenheit" sehr klein gedruckt. — „Die Richtigkeit meiner Ansicht steht ausser Zweifel", sagte Baeyer, da war sie schon unrichtig.

[2]) Mein Setzer hatte an dem „spräche" mit Recht Anstoss genommen, und, wahrscheinlich in dem Glauben, dass ich beim Copiren der Worte Baeyer's einen Fehler gemacht habe, den vermeintlichen Fehler auf eigene Hand verbessert, und „spricht" an die Stelle gesetzt.

struirt man sich nun nach diesem Schema das Phtaleïn des Resorcins, so gelangt man zu der Formel:

$$C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_3(OH)_2\\CO.C_6H_3(OH)_2\end{cases}.$$

Welche Vorstellung sollen wir uns hiernach von der chemischen Constitution des Phtaleïns des Resorcins machen? Der nüchterne Chemiker wird antworten: Da Resorcin-Phtaleïn auf gleiche Weise aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin hervorgeht, wie das Phenolphtaleïn aus Phtalsäureanhydrid und Carbolsäure, da ausserdem beide sich ähnlich verhalten, und, wie anzunehmen ist, analog constituirt sind, so darf man schliessen, dass, wenn das Phenolphtaleïn als das Derivat des Phtalsäureanhydrids anzusprechen ist, worin zwei Atome Oxyphenyl das eine (Anhydrid-) Sauerstoffatom vertreten, das Resorcin-Phtaleïn ein Derivat des Phtalsäureanhydrids ist, und zwar das, in welchem zwei Atome Dioxyphenyl die Stelle des Anhydridsauerstoffatoms einnehmen.

Ich meine, das ist einfach, logisch und allgemein verständlich. Baeyer verfährt anders, verfolgt ein anderes Ziel; er sucht nicht eine, in Worte zu kleidende, leicht fassliche Vorstellung vom Resorcin-Phtaleïn zu gewinnen, sondern er nimmt ein Schema, das des Phenolphtaleïns, construirt sich nach diesem Schema auf dem Papiere das Phtaleïn des Resorcins, und gelangt so zu einer Formel. Mit dieser mechanischen, schematischen Behandlung erachtet Baeyer die Sache für erledigt.

Wie bei Baeyer Alles sich um Formeln und Formuliren bewegt, thut noch folgender Satz dar:

(S. 10.) **Da nun kein Zweifel darüber herrschen kann, dass dieses Anhydrid** (Phenolphtaleïnanhydrid) **die Formel**

$$C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_4\\CO-C_6H_4\end{cases}>O$$

besitzt (sic! H. K.), **so ist man genöthigt, die Zusammensetzung des Fluoresceïns durch die Formel:**

$$C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3\!\!-\!\!OH\\CO-C_6H_3\!\!-\!\!OH\end{cases}>O$$

auszudrücken.

Baeyer erklärt, dass kein Zweifel darüber herrschen könne, dass das Phenolphtaleïnanhydrid die von ihm gegebene Formel besitzt (die Formel ist ihm, wie immer, Hauptsache!), und dass diese Formel ihn nöthige (Logik! H. K.) die Zusammensetzung des Fluoresceïns durch die Formel ... auszudrücken.

Es scheint fast, da er von Nöthigung spricht, als sei ihm das schwer geworden. Wie mag er sich da erleichtert gefühlt haben, als er vier Jahre nachher einsehen lernte, dass die erstere Formel, welche ihn nöthigte, die zweite anzunehmen, und von welcher er erklärt hatte, dass über ihre Richtigkeit kein Zweifel herrschen könne, doch falsch ist!

Dass Baeyer kein Bedenken trägt, ohne Ueberlegung niederzuschreiben, was ihm gerade in die Feder kommt, beweisen die folgenden Sätze seiner Abhandlung (S. 10):

Die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen eines phenolartigen Körpers stattfindet, ist übrigens nicht auffallend, da dieselbe Erscheinung bei allen Phtaleïnen zu beobachten ist, ja einige derselben (Stil! muss heissen: deren einige!, oder, „und da einige Phtaleïne"), **wie z. B.**[1]) **die der Parasubstitutionsprodukte der einfachen Phenole überhaupt nur in der Anhydridform bekannt sind.**

Dass die Anhydride eine besondere Form haben, ist mir nicht bekannt! Ebenso ist mir unbekannt, dass zwei Moleküle phenolartiger Körper (es ist nicht gesagt, unter welchen Umständen) leicht Anhydride bilden. Das Phenol ist doch gewiss ein phenolartiger Körper, ebenfalls das Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin. Dass zwei Moleküle derselben leicht Wasser ausgeben und in Anhydride übergehen, z. B. das Phenol in Wasser und Phenyloxyd, oder das Resorcin in Wasser und Resorcinanhydrid, ist mir fremd. Baeyer hat hier offenbar auch wieder etwas anderes sagen wollen.

Er fährt fort:

[1]) Entweder „wie" oder „z. B."

Der so aus synthetischen Vorgängen gezogene Schluss wird durch die im Folgenden niedergelegte analytische Untersuchung des Fluoresceïns in allen Stücken bestätigt. Nur eins ist dabei auffallend, dass nämlich das Verhalten dieses Körpers so sehr von dem der Phtaleïne des Hydrochinons und des Orcins abweicht, für welche man auf dem eben eingeschlagenen Wege genau zu der nämlichen Formel gelangt (sic! H. K.).

Sollen nun die enormen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Körper einzig und allein auf Rechnung der verschiedenen Stellung geschrieben werden, welche die Hydroxylgruppen unter einander und in Beziehung auf die CO gruppen einnehmen?

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Phtaleïne des Resorcins, Hydrochinons und Orcins, welche Baeyer für enorm erklärt, sind nicht grösser, als die zwischen Resorcin, Hydrochinon und Orcin selbst. Was Baeyer hierüber und insbesondere über „Stellung der Hydroxylgruppen zu einander und in Beziehung auf die CO gruppen" phantasirt, macht den Eindruck, als fühlte er das Bedürfniss, die Oede seiner Vorstellungen hinter inhaltlosen Worten zu verbergen.

An keiner Stelle hat Baeyer das Füllhorn seines chemischen Unverstandes in so reichlichem Maasse über die Chemiker ausgegossen, wie auf S. 11 seiner Abhandlung. Es heisst daselbst:

Betrachtet man nun die Formel (immer und immer „Formel"! H. K.):

$$C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3-OH\\ CO-C_6H_3-OH\end{cases}>O$$

genauer, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure, die CO gruppen und endlich die beiden Resorcinreste. Das Benzol der Phtalsäure führt im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein[1]**, in allen beschriebenen Reactionen kommt es nicht**

[1]) Das klingt beinahe, als wenn die näheren Bestandtheile des Fluoresceïns Verstecken spielten! H. K.

zur Wirkung. Die COgruppen spielen ebenfalls, wenigstens in den bis jetzt studirten Erscheinungen (sic! H. K.) **eine untergeordnete Rolle, vermuthlich weil sie in sehr fester Weise** (sic! H. K.) **gebunden sind. Dagegen liefern die Resorcinreste zahlreiche Derivate.**

Baeyer scheint der Meinung zu sein, dass jene Worte tiefe Weisheit enthalten, und nicht zu ahnen, dass sie gar keinen Sinn haben. Solchen Unsinn hat kaum ein van't Hoff verkündet.

Baeyer's Recept für die chemische Ergründung des Fluoresceïns ist folgendes: Man macht sich ein Schema, modellirt nach diesem Schema eine Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_3-OH\\ \\ CO-C_6H_3-OH\end{matrix}\right.>O$$

und betrachtet diese Formel genauer. Hat man das gethan, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure etc.

In welch' unglücklicher Lage befinden sich die Chemiker, zu denen auch ich gehöre, welche das nicht können. Im Anschauen jener Formel Stunden lang mich vertiefend, bin ich beim besten Willen nicht im Stande gewesen, darin drei Zonen zu sehen, geschweige denn zu unterscheiden. — Was versteht Baeyer unter „Zone" in einer chemischen Formel?

„Zone" heisst, so steht auch in Heyse's Fremdwörterbuch, ein Gürtel. Einen solchen Gürtel nun nennt Baeyer den Benzolkern der Phtalsäure etc. Was ist Benzolkern?[1])

---

[1]) Hier rächt sich an Baeyer selbst auf's Empfindlichste die Entwöhnung vom Gebrauche präciser Ausdrücke und unzweideutiger Worte für exacte chemische Begriffe, und die von Kekulé angenommene Gewöhnung, für Dinge und Begriffe, für welche wir kurze, Jedermann leicht verständliche Worte haben, möglichst unverständliche und vieldeutige Bezeichnungen zu gebrauchen. Baeyer nebst der Mehrzahl der Structurchemiker sagt gemäss der von Kekulé ausgegebenen Parole, nicht — höchstens dann, wenn er sich einmal vergisst — beispielsweise: Amid wird durch Hydroxyl, Methyl wird durch Carboxyl ersetzt, sondern: „Die Amidgruppe wird durch die Hydroxylgruppe, die Methylgruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt.

Wenn Formyl in Carbolsäure an Stelle von einem Atom Wasser-

Kekulé hat diese Bezeichnung für die in seiner Einbildung ringförmig verbunden liegenden sechs Kohlenstoffatome des Benzols und der Benzolderivate eingeführt.

Also die eine der drei „Zonen" des Fluoresceïns besteht nach Baeyer aus sechs Kohlenstoffatomen (und zwar aus denen des Phenylens der Phtalsäure), die zweite Zone erblickt Baeyer bei genauer Betrachtung jener Formel! in den zwei Atomen Carbonyl, welche in Vereinigung mit dem Phenylen das zweiwerthige Radical der Phtalsäure: $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ bilden, und welche er COgruppen! nennt.

Die dritte Zone bilden nach Baeyer die beiden sog. Resorcinreste! — Genug des Unsinns in dieser Umschreibung der Formel des Fluoresceïns, welches Baeyer, wenn er nicht grundsätzlich die Annahme zusammengesetzter Radicale, auch des Phtalyls: $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ in der Phtalsäure und deren Derivaten, perhorrescirte, nach damaliger Auffassung (1876) kurz als Phtalsäureanhydrid hätte definiren können, welches an Stelle des Anhydrid-Sauerstoffatoms das zweiwerthige

---

stoff substituirend eintritt, so darf man das nicht so mit klaren Worten aussprechen, denn damit könnte man in den Verdacht kommen, man nehme überhaupt ein Radical „Formyl" an; man muss sagen und sagt statt „Formyl" „Aldehydrest", worunter sich alles Mögliche verstehen lässt; eben so muss man sagen: „Ammoniakrest", statt Amid, „Benzolrest" statt Phenylen, etc.

Ausser diesen beiden Schlagworten: „Gruppe und Rest" ist noch ein anderes im Gebrauch, nämlich „Kern". Besonders gern redet man von Kohlenstoffkernen, und heisst einen derselben den „Benzolkern". Das sind die in abwechselnd einfacher und zweifacher Bindung angenommenen sechs Kohlenstoffatome des Benzols. — Die modernen Structurchemiker, schon lange nicht mehr gewöhnt, mit ihren Schlagworten, überhaupt mit Worten, klare Begriffe zu verbinden, sind dahin gekommen, dass sie sich auch beim Gebrauch der Worte: Kern, Rest, Gruppe, gar nichts mehr denken, und gedankenlos das eine für das andere falsch anwenden. Am gewöhnlichsten wird das Wort „Kern" für „Rest" gebraucht.

Auch Baeyer schreibt hier mechanisch Benzolkern, wo er Benzolrest sagen will. Zu seiner Entschuldigung mag dienen, dass das Eine so unbestimmt ist, wie das Andere.

Dioxyphenylanhydrid: $\left.\begin{matrix} C_6H_3, OH \\ C_6H_3, OH \end{matrix}\right\} O$ enthält, und welches wir jetzt, nach Entdeckung des Phtalids von Hessert, als Phtalid: $C_6H_4 \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right\} O$, auffassen, dessen zwei Wasserstoffatome im Methylen durch jenes Dioxyphenylanhydrid substituirt sind, was die Formel ausdrückt:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C \left.\begin{matrix} C_6H_3, OH \\ C_6H_3, OH \end{matrix}\right\} O \\ CO \end{matrix} \right\} O.$$

Die Confusion in Baeyer's Beschreibung seiner Fluoresceïnformel geht noch weiter. Er spricht von dem „Benzol der Phtalsäure", als wenn die Phtalsäure Benzol enthielte, er verwechselt Benzol und Phenylen.

Von diesem Benzol sagt er, dass es im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein führe, und in allen beschriebenen Reactionen nicht zur Wirkung komme.

Das ist nichts als unverständliche und selbst unverstandene Verlegenheitsphrase, ganz wohl dazu angethan, bei den Anfängern in der Chemie und bei denen, welche blind auf des Meisters Worte schwören, den Schein von sog. Geistreichthum und Gelehrsamkeit zu gewinnen. Das Gleiche gilt von dem Ausspruch, dass die CO gruppen in dem Fluoresceïn eine untergeordnete Rolle spielen. Er sagt nun freilich nicht: „in dem Fluoresceïn", was wenigstens einigen Sinn haben würde, sondern, was keinen Sinn hat, und kaum dem Tertianer nachgesehen werden würde, „in den bis jetzt studirten Erscheinungen." — Wer versteht das: „Die CO gruppen spielen ... in den bis jetzt studirten Erscheinungen eine untergeordnete Rolle?

In dem Benzol eines jeden Resorcinrestes befindet sich ausser einem Hydroxyl noch eine CO gruppe und der Anhydridsauerstoff.

Hätte es doch Herrn Baeyer gefallen, sich darüber deutlich auszusprechen, was er hier unter „Resorcinresten" verstanden wissen will! Ich habe seiner Vorschrift gemäss seine Fluoresceïnformel, und besonders die aus den beiden Re-

sorcinresten angeblich bestehende Zone „genauer betrachtet", aber mich vergebens bemüht, darin Benzol, oder Carbonyl, welches Baeyer „COgruppe" zu nennen beliebt, wahrzunehmen vermocht. Wie kommt Baeyer überhaupt nur dazu, in seinen „Resorcinresten" Benzol, und in diesem die beliebte COgruppe zu sehen?! Der leichtfertig hingeworfene Satz ist ganz sinnlos, ebenso der darauf folgende Satz:

Wir haben es hier also gewisser Maassen mit einem zweifach substituirten Phenol zu thun, in welchem die substituirenden Gruppen, wie die Erfahrung lehrt, keine sauermachenden (sic! H. K.) Eigenschaften besitzen. Das Fluorescein ist demnach in dieser Beziehung ein doppeltes Phenol. Da nur ein Hydroxyl in jedem Benzol enthalten ist[1]), und ausserdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist erklärlich (mir ganz und gar nicht! H. K.), dass es von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Andererseits werden die Wasserstoffatome der Resorcinreste aber leicht substituirt, und zwar besonders leicht durch zwei negative Gruppen, weil das Resorcin vorzugsweise dreifache (? H. K.) Substitutionsprodukte giebt, hier aber ein Platz schon von einer CO-gruppe eingenommen ist.

Wer das begreift, dem zolle ich meine Bewunderung! Das sind gedankenlos hingeworfene Phrasen, ebenso wie der darauf folgende Satz:

Dies (welche? H. K.) sind die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften des Fluoresceïns, welche, wie man sieht, durchaus mit der angenommenen Formel übereinstimmen.

Auch hier stellt Baeyer die Formel wieder in den Vordergrund, und verkündet zugleich die neue Lehre, dass die Eigenschaften einer Verbindung mit der für sie angenommenen

[1]) Das Benzol besteht aus sechs Atomen Kohlenstoff und sechs Atomen Wasserstoff, enthält aber keinen Sauerstoff, also auch kein Hydroxyl. Baeyer weiss das natürlich auch, und hat offenbar wieder etwas ganz Anderes sagen wollen, als was er ausspricht (was? ist mir freilich unklar), aber die Verschwommenheit seiner Vorstellungen hindert ihn hier wieder, sich verständlich auszudrücken.

Formel in Uebereinstimmung zu stehen habe. Dieser Satz involvirt die Folgerung, dass man aus der Formel einen Rückschluss auf die Eigenschaften der betreffenden Verbindung müsse machen können. Ich erlaube mir Herrn Baeyer zu fragen, ob er, wenn er die Eigenschaften des Wassers nicht kennte, und wenn er, um seine beliebte Ausdrucksweise zu gebrauchen, dafür zu der Formel: H_2O **gelangte**, sich anheischig machen möchte, hieraus die Eigenschaften des Wassers zu diagnostisiren!

Genug des Widersinns aus Baeyer's erster Abhandlung: „über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen" in Bd. 183 der Annalen. — Aber da fällt mein Blick eben noch auf eine, daselbst S. 22 sich findende Ueberschrift, welche ich hier wiedergebe, da sie zeigt, wie unbeholfen Baeyer die Sprache handhabt. Dieselbe lautet: **Das Fluoresceïn kann ein Molekül Wasser abgeben, ohne dass ein Zerfallen stattfindet.** Wer nur halbwegs sprachgewandt ist, sagt nicht: **„ohne dass ein Zerfallen stattfindet"**, sondern: **„ohne zu zerfallen"**!

Baeyer's in den Annalen Bd. 202, S. 36 ff. vier Jahre später, 1880, veröffentlichte zweite Abhandlung über denselben Gegenstand reiht sich der ersten würdig und gleichwerthig an. Die Erwartung, meine Kritik[1]) seiner bekannten Münchener Festrede möchte ihn veranlasst haben, sich zu bemühen, klarer und logischer zu denken und besser Deutsch zu schreiben, ist unerfüllt geblieben; er lernt das, wie es scheint, nicht mehr. — Der aufmerksame Leser wird sich davon überzeugen. Ich greife nur einige von den vielen gravirenden Stellen heraus.

Nachdem er in der ersten Abhandlung erklärt hat, die Richtigkeit seiner Ansicht über das Phenolphtaleïn unterliege keinem Zweifel, verkündet er in der zweiten (S. 36) unverfroren, es sei durch seine weiteren Versuche über die Phtaleïne der Phenole die Natur derselben vollständig klar gelegt, — ohne zu sagen, dass der befriedigende Abschluss in Verwerfung seiner früheren (für unfehlbar erklärten) An-

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 432 ff.

sichten besteht. Auch das, was er jetzt als vollständig klar gelegt proclamirt, wird er in Bälde wahrscheinlich wieder als irrig erkennen. Indem er jetzt das Phenolphtaleïn zu den Phtaliden zählt, confundirt er, wieder in Folge schiefer Auffassung und des mit den Formeln geübten Missbrauchs, in demselben Athem dieses Phtalid, überhaupt die Phtalide, und die Methane. Er verwechselt oder hält für gleichbedeutend das früher „Phenolphtaleïn" genannte Di-Oxyphenylphtalid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_4, OH \\ C_6H_4, OH \end{cases} O, \\ CO \end{cases}$$

und ein Derivat des Methans, dessen Zusammensetzung er durch das Schema: $C\begin{cases} C_6H_4, OH \\ C_6H_4, OH \\ C_6H_4, CO \\ O \end{cases}$ ausdrückt.

Er geht so weit, überhaupt die Phtalide mit dem Aurin, Fuchsin u. a. in einen Topf zu werfen, welche einander wenig angehen.

Von der Art und Weise, wie Baeyer sich ausdrückt und seine unklaren Vorstellungen unklar ausspricht, legen noch folgende wenige Beispiele aus seiner zweiten Abhandlung Zeugniss ab:

S. 37. — **Als später die Synthese des Oxyanthrachinons aus Phtalsäure und Phenol gelungen war, und das Anthrachinon als ein Doppelketon aufgefasst wurde, erschien die Analogie zwischen dem Phtaleïn und dem Oxyanthrachinon noch mehr in die Augen springend.**

„Erschien die Analogie in die Augen springend!" — Ist das ein Deutsch! — Ferner:

(S. 38.) **Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns hat zu unerwarteten Resultaten geführt** (zu welchen denn? H. K.), **welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe CO CO zu werfen.**

„Bedeutungsvolle Gruppe: CO CO“ klingt auffallend mysteriös. Wenn Baeyer Licht braucht für diese Gruppe, warum studirt er nicht die Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, worin diese seine „bedeutungsvolle“ Gruppe fast bloss liegt?

Ich vermuthe, dass Baeyer's Worte: „... zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe COCO zu werfen,“ mit Absicht diplomatisch unklar gefasst sind, um nicht offen zu sagen: meine vor vier Jahren für zweifellos richtig erklärte Vorstellung von der Zusammensetzungsweise des Phenolphtaleïns war falsch, und ich habe jetzt durch Hessert's Entdeckung des Phtalids erkannt, dass die früher Phenolphtaleïn genannte Substanz nichts anderes ist, als Phtalid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$, worin die zwei Wasserstoffatome, welche das eine Sauerstoffatom der nach Baeyer **bedeutungsvollen** Gruppe COCO ersetzen, durch zwei Atome Oxyphenyl substituirt sind, was die Formel ausdrückt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C_6H_4, OH\\C_6H_4, OH\end{matrix}\right.\\C\quad O\end{matrix}\right\}O.$$

Erst nachher (S. 39) kommt das Geständniss:

Eine neue Periode in der Geschichte der Phtalsäurederivate begann mit der Entdeckung, welche Hessert ... machte.

Baeyer, der die Bedeutung des Wortes: „Zone“ nicht kennt, verwechselt auch hier, „Periode“ mit: „Abschnitt“ oder „Epoche“!

S. 40 spielen wieder die Formeln und spielt das Formuliren eine grosse Rolle:

Bei Anwendung der Formel 2 (wozu soll man diese Formel anwenden? H. K.) **muss** (? H. K.) **die unbeständige Säure, so wie ihr beständiges Reductionsprodukt folgender Maassen formulirt werden** (folgt eine Formel).

Fasst man die vorstehende Formel des Phtalinchlorids genauer in's Auge, so stellt dieselbe ebenfalls die

Carbonsäure eines zweifach gechlorten Triphenylmethans dar, woraus man den Schluss ziehen musste (jetzt nicht mehr? H. K.) etc.

Wenn man sie nun aber nicht genauer in's Auge fasst, sie gar nicht ansieht, wie dann? verhält sich dann etwa die Sache anders?

S. 43 steht:

Das Phenolphtaleïn zeigt (sic! H. K.) **zwei leicht angreifbare Stellen, erstens die beiden Phenolhydroxyle und zweitens die Anhydridgruppe.**

Was mag hier Baeyer wohl unter „Phenolhydroxyl" verstehen? wahrscheinlich das Hydroxyl im Oxyphenyl, denn das sog. Phenolphtaleïn enthält doch kein Phenol, sondern Oxyphenyl. Gleichviel, was er sich dabei gedacht hat, so hat er jedenfalls einen Körper im Auge gehabt. Diesen Körper, welchen er Phenolhydroxyl nennt, heisst er zu gleicher Zeit eine „Stelle". — Ein Körper nimmt eine Stelle ein, füllt eine Stelle aus, aber ist doch nicht selbst eine Stelle.

In diesem Tone und diesen inhaltlosen Phrasen bewegt sich Baeyer noch viele Seiten, ja acht ganze Bogen lang fort. Jedes Blatt zeugt von Unklarheit seiner Begriffe, von Verworrenheit seiner Vorstellungen, von Ungewandtheit im Ausdruck, von Mangel an chemischer und allgemeiner Bildung.

Eben so unglücklich und trivial ist seine Phantasie. Im Oxyanthrachinon (S. 104 seiner Abhandlung) erblickt er zwei Brücken-Kohlenstoffatome, wie er sich ausdrückt: zwei **Brücken-C-Atome**! Das soll wohl geistreich sein?

Meine Aufgabe ist erfüllt. Vorstehende Beleuchtung der beiden Abhandlungen Baeyer's über die Phtaleïne entlastet mich nicht nur von dem Vorwurfe, Baeyer in meinen Kritiken zu scharf beurtheilt zu haben, sie liefert in noch viel höherem Maasse, als ich selbst dachte, den Beweis, dass Baeyer wohl ein tüchtiger Experimentator, aber blos Empiriker ist, vom exacten, wissenschaftlichen Naturforscher keine Ader in sich hat.

Man hält mir entgegen: Baeyer hat doch die künstliche Darstellung des Indigblaus entdeckt! — Ich bin der letzte, welcher ihm die Bewunderung dafür nicht gern zollt, dass es ihm nach zehn Jahre langem Probiren endlich gelungen ist, das Gesuchte zu finden; aber diese Entdeckung hat bis jetzt noch blos praktische, materielle, nur geringe wissenschaftliche Bedeutung, sie ist, um die nämlichen Worte zu gebrauchen, womit Baeyer in seiner bekannten Rede: die chemische Synthese[1]), über Wöhler's Entdeckung der Synthese des Harnstoffs schnöde aburtheilte, für den wissenschaftlichen Chemiker **„von nur mittlerem Interesse"**; hat doch Baeyer bis jetzt noch keine Ahnung davon, was Indigblau ist, welche seine näheren Bestandtheile sind, und welche Functionen diese in der Verbindung haben. Oder ist er vielleicht der Meinung, die Spielerei, welche er kürzlich in den Berliner chemischen Berichten (1882, S. 54 und 55) mit dem Indigo getrieben hat, wo er ihn als Regenschirm und als Treppenthurm abbildete[2]), sei eine wissenschaftliche Leistung?

Wie recht hatte ich doch, als ich unlängst[3]), und wiederholt schon früher, auf den verderblichen Einfluss hinwies, welchen Kekulé auf die jüngere Generation der Chemiker ausgeübt hat. Selbst nicht fähig, klar chemisch zu denken, seine Gedanken logisch zu ordnen und in verständlichem Deutsch auszudrücken, hat er dies auch seinen Schülern nicht beibringen können. Kekulé trägt die Hauptschuld an der heutigen Verwilderung, um nicht zu sagen Verbauerung in der Chemie, welche, wie ein Krebsschaden, in den Schriften von Baeyer, Wislicenus, Lossen, Hübner, Michaëlis, E. Fischer, v. Richter u. A. immer weiter um sich frisst.

Die chemische Wissenschaft geht in Deutschland mehr und mehr abwärts!

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 434.
[2]) Das. [2] **25**, 257 u. 248.
[3]) Das. [2] **17**, 153 und **23**, 516.

Zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben;

von

F. Salomon.[1])

In meiner kürzlich[2]) veröffentlichten Arbeit über: „Die Elementarzusammensetzung der Stärke“ habe ich S. 354 darauf aufmerksam gemacht, dass möglicherweise die von verschiedenen Pflanzen stammende Stärkearten eine verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen könnten.

Um diese Ansicht zu prüfen, hatte ich schon vor längerer Zeit Herrn stud. Schulze veranlasst, die Weizenstärke eingehend zu untersuchen, während ich selbst die Reisstärke in Angriff genommen habe.

Die Resultate meiner Untersuchungen gebe ich im Folgenden, diejenigen des Herrn Schulze sind gleichfalls abgeschlossen und werden in Kurzem zur Veröffentlichung gelangen.

Zur Aufnahme dieser Arbeit bin ich wesentlich mit veranlasst, durch private Mittheilungen des Herrn Felix Allihn, wonach die Reisstärke bei der Verzuckerung mit 0,3 bis 0,5proc. verdünnter Schwefelsäure unter Druck und nachheriger Bestimmung der entstandenen Zuckermenge[3]) nach Allihn's Methode höchstens bis zu 95 Procent verzuckert wird, eine Beobachtung, welche, wie aus den folgenden Zeilen zu ersehen ist, durch meine Versuche bestätigt ist.

Der für den vorliegenden Zweck einzuschlagende Weg war mir schon durch meine erste Arbeit über die Kartoffelstärke nahegelegt. Wenn der Elementarbestand der Reis-

---

[1]) Mittheilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig.

[2]) Dies. Journ. [2] **25**, 348.

[3]) Nach diesem Verfahren wurden seiner Zeit in der Hoffmann'schen Reisstärkefabrik zu Salzuffeln Stärkeanalysen ausgeführt.

stärke von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ wesentlich abwich, so musste auch die Menge der durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren entstehenden Umwandlungsprodukte von 111,1 Procent wesentlich verschieden sein. Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über das spec. Gewicht und das optische Verhalten des Traubenzuckers (Dextrose)[1]) hatte ich mich schon durch eingehende Versuche überzeugt, dass der aus der Reisstärke gebildete Zucker in physikalischen wie chemischen Eigenschaften mit dem aus der Kartoffelstärke gebildeten Zucker identisch ist, somit war es hinreichend, die Quantität der Endprodukte, welche bei der Hydrolyse der Reisstärke entstanden, allein zu berücksichtigen.

Die näheren Details der Ausführung dieser Versuche ergaben sich am besten aus der im Eingange angeführten Abhandlung; ich habe, um unliebsame Wiederholungen zu vermeiden, die Darstellung der Versuchsresultate thunlichst verkürzt.

Versuchsreihe I.

Zu diesen Versuchen fand ein dem Anschein nach sehr reines Fabrikat Verwendung, welches von der Firma G. Lange in Bremen als feinste Reis-Strahlenstärke in den Handel kommt.

Die technische und mikroskopische Prüfung erwiesen die Waare als vollständig tadellos und frei von anderen Stärkearten.

Was die Ausführung der Analysen dieser, sowie der zu Versuchsreihe II benutzten Stärke anlangt, so sind beide nach der Methode vorgenommen, welche ich seiner Zeit im Repertorium für analyt. Chemie 1, 274 näher beschrieben habe. Die Untersuchung der vorliegenden Handelswaare gab folgende Werthe:

a) Wasergehalt:

1) 4,180 Grm. lufttr. Stärke hinterliessen nach dem Trocknen bei 120° = 3,519 Grm. wasserfr. Substanz = 15,82 % Wasser.

2) 3,802 Grm. lufttr. Stärke, bei 120° getrocknet, lieferten 3,197 Grm. wasserfr. Subst. = 15,91 % Wasser.

---

[1]) Siehe Repert. f. anal. Chem. 1, 309.

3) 5,663 Grm. lufttr. Stärke, bei 120° getrocknet, lieferten 4,767 Grm. wasserfr. Subst. = 15,82 % Wasser.

Daraus im Mittel:

84,15 Grm. Trockensubstanz
15,85 „ Wasser

in 100 Thln. lufttrockner Substanz.

b) In kochenden verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand:

1) 4,296 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,032 Grm. unlösl. Rückstand = 0,77 %.

2) 3,5565 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0225 Grm. unlösl. Rückstand = 0,63 %.

3) 4,131 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,025 Grm. unlösl. Rückstand = 0,71 %.

Daraus im Mittel:

0,703 pCt. unlöslicher Rückstand.

c) Aschenbestimmung:

1) 7,688 Grm. Stärke gaben 0,0525 Grm. Asche = 0,628 %.

2) Eine früher ausgeführte Bestimmung ergab = 0,607 %.

Daraus im Mittel:

0,618 pCt. Asche.

Nach diesen Analysen enthält die lufttrockne Reisstärke I folgende Componenten:

Reine Stärke	=	82,84
Asche	=	0,607
Unlöslicher Rückstand	=	0,703
Wasser	=	15,850
		100,000

Verzuckerungsversuche mit Reisstärke I (Handelswaare) nach Sachsse's Methode und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Vorschrift.[1])

Versuch I.

4,296 Grm. lufttr. Stärke = 3,559 Grm. reiner wasserfr. Stärke in einen Kolben gespült und mit 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,125) versetzt. Die Flüssigkeit nach 3stündigem Erhitzen im Wasserbade mit Kalilauge annähernd neutralisirt und auf 500 Ccm. verdünnt.

---

[1]) Ueber diese Methode: dies. Journ. [2] **25**, 354, und Repert. f. anal. Chem. **1**, 274, 309.

25 Ccm. der so entstandenen Zuckerlösung lieferten 361 Mgrm. Cu, entsprechend 190,6 Mgrm. Zucker, also in 500 Ccm. = 20 × 190,6 = 3,812 Grm. Zucker oder **107,1 %** der angewandten reinen Stärke.

Versuch II.

3,5565 Grm. lufttr. Stärke = 2,946 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 303,5 Mgrm. Cu, äquivalent 158,5 Mgrm. Zucker, entsprech. 3,170 Grm. Dextrose oder **107,5 %** der verbrauchten Stärke.

Versuch III.

4,131 Grm. lufttr. Stärke = 3,422 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 350 Mgrm. Cu, äquivalent 184,3 Mgrm. Zucker, entspr. 3,686 Grm. Dextrose oder **107,7 %** der angewandten reinen Stärke.

Versuch IV.

3,377 Grm. lufttr. Stärke = 2,7975 Grm. reiner wasserfr. Stärke gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 286 Mgrm. Cu = 148,8 Mgrm. Zucker, entspr. 2,976 Grm. Dextrose oder **106,4 %** der angewandten Stärke.

Versuch V.

3,022 Grm. lufttr. Stärke = 2,503 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel 260 Mgrm. Cu = 134,6 Mgrm. Zucker, entspr. 2,692 Grm. Dextrose oder **107,15 %** der angewandten Stärke.

Das Mittel aus diesen fünf Versuchen beträgt 107,17 %, d. h.: Bei der Verzuckerung der hier verbrauchten Reisstärke nach der Methode von Sachsse wurde eine vollständige Umwandlung in Dextrose nicht erreicht, da statt der zu erwartenden 111,1 % Dextrose nur 107,17 % erhalten werden konnten.

Versuchsreihe II.

Die in der vorhergehenden Versuchsreihe mit der käuflichen Reisstärke erzielten Resultate legten den Gedanken nahe, dass möglicherweise eine nicht genügend erkennbare Verunreinigung die Veranlassung der zu niedrigen Werthe für die Verzuckerung gewesen sei, und diese Vermuthung erschien um so wahrscheinlicher, als die fragliche Stärke

ziemlich bedeutende alkalische Reaction zeigte, welche letztere bekanntlich auf die technische Gewinnungsmethode dieser Substanz aus dem Reis zurückzuführen ist.

Um den so vielleicht veranlassten Fehler möglichst auszuschliessen, habe ich eine grössere Partie derselben Bezugsquelle entnommener Reisstärke einer sorgfältigen Reinigung durch successives Behandeln mit äusserst verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether unterworfen, die dann vorsichtig an der Luft getrocknete und hierauf in gut verschliessbare Flaschen gebrachte Substanz analysirt und für die folgenden Versuche benutzt.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

a) Wassergehalt:

1) 5,227 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke gaben bei 120° 4,304 Grm. Trockensubstanz
= 17,659 % Wasser.

2) 5,5485 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke lieferten bei 120° 4,5765 Grm. Trockensubstanz
= 17,518 % Wasser.

3) 4,2620 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke lieferten bei 120° 3,5085 Grm. Trockensubstanz
= 17,680 % Wasser.

Daraus berechnet im Mittel:
82,381 % Trockensubst. und 17,619 % Wasser.

b) Aschebestimmung:

1) 10,333 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0035 Grm. Asche
= 0,034 % Asche.

2) 10,864 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0040 Grm. Asche
= 0,036 % Asche.

Mittel = 0,035 % Asche.

c) Bestimmung des in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstandes:

20,93 Grm. gaben 0,021 Grm. unlöslichen Rückstand
= 0,1 % unlösl. Rückstand.

Es ergiebt sich somit die Zusammensetzung der gereinigten Stärke:

Reine Stärke	=	82,246
Asche	=	0,035
Unlösl. Rückstand	=	0,100
Wasser	=	17,619
		100,000

Verzuckerungsversuche mit der gereinigten Reisstärke nach der Methode von Sachsse und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Verfahren.

Versuch VI.

3,007 Grm. lufttr. Stärke = 2,473 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 255 Mgrm. Cu = 131,9 Mgrm. Zucker, entsprech. 2,638 Grm. Dextrose
oder **106,7 %**.

Versuch VII.

3,090 Grm. lufttr. Stärke = 2,5415 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 262 Mgrm. Cu = 135,7 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,714 Grm. Dextrose
oder **106,8 %**.

Versuch VIII.

3,1305 lufttr. Stärke = 2,575 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 267,5 Mgrm. Cu = 138,7 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,774 Grm. Dextrose
oder **107,7 %**.

Versuch IX.

3,4425 Grm. lufttr. Stärke = 2,8315 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. verdünnter Lösung 289 Mgrm. Cu = 150,5 Mgrm. Zucker, entsprechend 3,010 Grm. Dextrose
oder **106,3 %**.

Versuch X.

3,1835 Grm. lufttr. Stärke = 2,6184 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 35 Ccm. der verdünnten Lösung 369 Mgrm. Cu = 195,1 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,787 Grm. Dextrose in 560 Ccm.
oder **106,4 %**.

Versuch XI.

4,3975 Grm. lufttr. Stärke = 3,617 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der auf 500 Ccm. verdünnten Lösung 365,5 Mgrm. Cu = 193,1 Mgrm. Zucker, entspr. 3,864 Grm. Dextrose
oder **106,8 %**.

Das Mittel aus diesen sechs Versuchen beträgt 106,8 %, somit ein Werth, welcher sehr gut dem durch die fünf Analysen der ersten Versuchsreihe festgestellten (107,17 %) correspondirt. Es muss hier gleich bemerkt werden, dass ich bei

diesen letztgenannten Versuchen absichtlich zuweilen von der Vorschrift Sachsse's abwich. So wurde z. B. bei Versuch VII, VIII und IX die Kochdauer um eine Stunde vermehrt, bei Versuch XI auch die Menge der Salzsäure um $^1/_5$ erhöht; trotzdem ist, wie leicht zu ersehen, keine merkbare Vermehrung in der Zuckerbildung eingetreten, und die Umwandlung sicher, soweit sie überhaupt möglich war, verlaufen. Auch der Einwurf, dass die Einwirkung der Säure auf die gebildeten Produkte zu weit gegangen sein könne, ist nicht stichhaltig, da sämmtliche Proben auch nach vollendeter Kochung vollständig farblos erschienen.

Der zwingende Schluss, welcher das Resultat dieser elf Versuche darstellt, ist also folgender:

Bei den beiden vorliegenden Reisstärkesorten ist eine vollständige Ueberführung in Traubenzucker nach Sachsse's Methode nicht zu erreichen; die analytisch nachweisbare Zuckermenge (Mittel 106,95) bleibt erheblich hinter der theoretisch berechneten und bei Kartoffelstärke seiner Zeit erzielten Quantität 111,11 % zurück.

Hiernach schien es sehr naheliegend, anzunehmen, dass die Elementarzusammensetzung der Reisstärke von derjenigen der Kartoffelstärke abwiche, und es ist in der That nichts leichter als eine Formel aufzufinden, welche bei geringer Abweichung in der procentischen Zusammensetzung fast genau die durch meine Versuche gefundene Zuckermenge ergiebt.

Diese Formel ist $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder ein Multiplum davon, die Menge Zucker, welche aus einer derartig zusammengesetzten Stärke entstehen kann, ergiebt sich nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6$$

zu 107,15 Proc., ist also fast absolut in der Versuchsreihe I ermittelt.

Die Abweichung in der Elementarzusammensetzung würde für C 1,6 %, für H nur 0,176 % betragen und nach dem a. a. O.[1]) Gesagten ist eine solche Differenz gerade bei der Stärke sehr schwierig durch die Elementaranalyse genau festzustellen. Die wunderbare Uebereinstimmung der analytisch gefundenen Werthe mit den berechneten hat gewiss viel Verlockendes, und ich muss in der That gestehen, dass ich eine Zeit lang fest daran glaubte, eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der beiden genannten Stärkearten gefunden zu haben, bis mich die späteren Versuche eines Besseren belehrten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 348 u. f.

Von früheren Erfahrungen geleitet, beschloss ich die genaue Bestimmung der durch die Behandlung mit verdünnten Säuren entstandenen Umwandlungsprodukte der Reisstärke durch die Feststellung des specifischen Gewichts. Bevor ich die weitere Discussion fortsetze, will ich mir erlauben, die hierbei erhaltenen Versuchsdaten anzugeben.

Feststellung der durch Verzuckerung der Reisstärke erhaltenen Umwandlungsprodukte mit Hülfe des specifischen Gewichts.

Versuchsreihe III.

Versuche mit der für Versuchsreihe I benutzten käuflichen Reisstärke.

Aus der oben angegebenen Zusammensetzung dieser Stärke berechnet sich, dass, um je 100 Grm. der reinen absolut wasserfreien Stärke in den Versuch einzuführen, die Anwendung von 120,71 Grm. der lufttrocknen Waare erforderlich ist. Wie in der früheren, mit Kartoffelstärke ausgeführten Untersuchung (a. a. O. S. 357) brachte ich nur die Hälfte oder ein Viertel dieser Quantität in Anwendung, immer aber so viel, dass stets 10 Proc. der angewandten Stärkemenge in Lösung übergeführt werden mussten.

Da ich seiner Zeit, wie schon bemerkt, ausführlich über das Nähere derartiger Analysen berichtet habe, so wird es genügen, in aller Kürze das Nöthigste anzuführen:

Versuch XII.

A. 60,36 Grm. der lufttr. Stärke mit 0,9 proc. Schwefelsäure sechs Stunden im Kochsalzbade erhitzt, dann auf 500 Ccm. gebracht.[1])

Spec. Gewicht 1,0427.

B. 250 Ccm. der Flüssigkeit von Versuch A. noch drei Stunden weiter gekocht.

Spec. Gewicht = 1,0426.

Versuch XIII.

A. 60,36 Grm. der lufttr. Stärke mit 0,9 proc. Schwefelsäure 7,5 Stdn. gekocht, dann auf 500 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht = 1,0427.

B. Nach weiterem Zusatz von 0,25 Proc. Schwefelsäure noch $1^1/_2$ Stdn. gekocht.

Spec. Gewicht = 1,0422.

Versuch XIV.

60,36 Grm. mit 0,9 proc. Schwefelsäure 12 Stdn. gekocht.

Spec. Gewicht = 1,04263.

---

[1]) Das spec. Gewicht der H_2SO_4 vurde ganz wie in den früheren Versuchen berechnet und abgezogen.

Versuche mit der zur Versuchsreihe II benutzten gereinigten Reisstärke.

Für diese Stärke berechnet sich die Menge der für 100 Grm. absolut trockner und reiner Substanz anzuwendenden Stärke auf 121,6 Grm.

Versuch XV.

30,4 Grm. lufttr. Stärke, entsprechend 25 Grm. absolut trockner reiner Substanz, mit 1proc. Schwefelsäure 5 Stdn. gekocht, die Flüssigkeit auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht = 1,04223.

Versuch XVI.

30,4 Grm. lufttr. Stärke, entsprechend 25 Grm. trockner reiner Substanz, mit 1proc. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht, dann die Flüssigkeit auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht = 1,04233.

Nimmt man wieder den Durchschnitt aus diesen verschiedenen Versuchen, so erhält man für die aus 10 Proc. Reisstärke durch Umwandlung in lösliche Produkte festgestellte Lösung ein mittleres spec. Gewicht von

1,0425.

Vergleicht man diese Zahl mit dem Bd. 25, S. 361 unter ganz gleichen Bedingungen für aus 10 Proc. reiner Kartoffelstärke erhaltenen Werthe 1,0424, so erhellt, dass die Menge der beim Kochen von Reisstärke mit verdünnten Säuren entstehenden Produkte genau so gross ist, als die Quantität der unter gleichen Umständen aus der Kartoffelstärke gewonnenen Körper, nämlich 111,11 Proc. Dieselbe Procentzahl wurde bei Versuch XVI aus dem optischen Verhalten der gewonnenen Zuckerlösung abgeleitet. Die ermittelte Ablenkung betrug 34,0° im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate, somit war $\alpha j = 58{,}76$ und der berechnete Gehalt an Dextrose 111,12 %.

Dieses Resultat steht im scheinbaren Widerspruch mit den aus der Bestimmung des Traubenzuckers nach der combinirten Sachsse-Allihn'schen Methode ermittelten Daten, denn nur die Kartoffelstärke lieferte auch hier den für die Formel $C_6H_{10}O_5$ allein zulässigen Werth von 111,11 Proc. Dextrose, während die Reisstärke, wie oben angeführt ist, nur 106,95 Proc. ergab. Es müssen also die fehlenden 4,16 Procent bei letzterer in andere, nicht reducirende Körper verwandelt sein.

Schlussbemerkungen.

Die vorliegende Arbeit liefert den Beweis, dass man nicht berechtigt ist, die mit Hülfe der Sachsse'schen Ver-

zuckerungsmethode, combinirt mit Allihn's Reductionsverfahren, gewonnenen analytischen Daten auf alle Stärkearten ohne Weiteres auszudehnen; es scheint vielmehr die Controle durch die Feststellung des specifischen Gewichtes der entstandenen Produkte unerlässlich. Die Constitution der Reisstärke, sowie ihre Elementarzusammensetzung ist höchst wahrscheinlich mit derjenigen der Kartoffelstärke identisch. Die niedrigen Zahlen, welche ich bei den Verzuckerungsversuchen erhielt, werden sich, wie ich glaube, auf eine Veränderung der Reisstärke bei ihrer technischen Gewinnung zurückführen lassen. Die Trennung dieser Stärke von den Zellmembranen erfolgt bekanntlich mit Hülfe verdünnter Laugen, und scheint es mir wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgange ein, wenn auch geringer Procentsatz der Stärke derartig verändert wird, dass eine vollständige Umwandlung in Zucker nicht mehr erzielt werden kann, wohl aber die sämmtlichen Stoffe noch durch Kochen mit verdünnter Säure in Lösung gebracht werden und somit durch das specifische Gewicht zu ermitteln sind.

Immerhin würde es von Werth sein, durch weitere Versuche die Richtigkeit dieser Ansicht an Reisstärken verschiedener Abstammung zu prüfen, und möchte ich interessirte Kreise bitten, diesen Gegenstand einer weiteren Prüfung zu unterwerfen.

Braunschweig, im October 1882.

Ueber das Ururoseïn, einen neuen Harnfarbstoff;

von

M. Nencki und N. Sieber.

Gelegentlich unserer Untersuchungen „über die physiologische Oxydation“ machten wir die Beobachtung, dass der wasserhelle Urin eines an der schweren Form des Diabetes leidenden Patienten mit reiner (chlorfreier) Salzsäure versetzt, sich schön rosaroth färbte. Diese bis jetzt nicht beachtete Erscheinung regte uns zur genaueren Untersuchung derselben an, und ist es auch uns nicht gelungen, die farbige Materie in chemisch reinem Zustande darzustellen und zu analysiren, so haben wir doch ihre wichtigsten Eigenschaften kennen gelernt, wodurch es leicht gemacht ist, gegebenen Falls ihr Vorkommen nachzuweisen.

Diesen Farbstoff, den wir Ururoseïn nennen wollen,

erhielten wir, wie schon erwähnt, zum ersten Male und zwar in relativ grösster Menge aus dem Urin eines Diabetikers. In vier anderen Fällen der gleichen Krankheit enthielt der Harn den Farbstoff nicht. Ebenso fanden wir ihn bis jetzt nicht im Harne Gesunder; dagegen bei sehr verschiedenartigen Krankheiten: so bei Chlorose, Osteomalacie, nephritis, typhus abdominalis, carcinoma oesophagi, ulcus ventriculi und perityphlitis. Durchschnittlich war der Farbstoff in etwa 10 % der von uns untersuchten[1]) pathologischen Urine vorhanden.

Sein Nachweis ist sehr einfach. 50—100 Ccm. des Harnes wurden in der Kälte mit 5—10 Ccm. 25proc. Schwefelsäure oder auch Salzsäure versetzt. Enthält der Harn den Farbstoff, so geht dadurch seine gelbliche Färbung in röthliche bis schön rosa über. Wird jetzt der Harn mit einigen Cubikcentimetern Amylalkohols geschüttelt, und zwar zur Vermeidung der belästigenden Schaumbildung nur wenig und gelinde, so nimmt der Alkohol allen Farbstoff auf. Bei der spectroskopischen Untersuchung der rothen amylalkoholischen Lösung sehen wir im grünen Theil des Spectrums zwischen den Linien *D* und *E* etwas näher der Natriumlinie *D*, einen für den Farbstoff charakteristischen Absorptionsstreifen. Genauere Bestimmungen ergaben dann, dass in äthylalkoholischer Lösung im Mittel das Maximum der Absorption der Wellenlänge = 557 millionstel Millimeter entspricht. In dickerer Schicht oder concentrirterer Lösung lässt der Farbstoff nur roth und orange hindurch. Beim Verdünnen der Lösung wird dann successive blau, indigo und violett sichtbar. Nur beim Ansäuern des Harnes mit Mineralsäuren tritt der Farbstoff etwa nach 1—3 Minuten auf. Eisessig ist z. B. nicht im Stande, die rothe Färbung im uroroseïnhaltigen Harne hervorzurufen. Allem Anscheine nach wird also auch dieser Farbstoff in Form einer Aetherschwefelsäure ausgeschieden, welche schon in der Kälte durch Mineralsäuren zerlegt wird. Aethyläther, Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff mit uroroseïnhaltigem Harne geschüttelt, nehmen den Farbstoff nicht auf. In Essigäther ist er schwer löslich. Ammoniak, fixe und auch kohlensaure Alkalien entfärben die rothe Lösung sofort. Durch Säurezusatz im Ueberschuss kehrt die Farbe wieder zurück. Schüttelt man die alkoholische, säurehaltige Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die filtrirte, farblose Flüssigkeit in kurzer Zeit roth und

[1]) Dabei hat uns Herr Dr. Bourguin, Assistent der hiesigen medicinischen Klinik, freundlichst unterstützt.

das charakteristische Absorptionsband im Spectrum wird wieder sichtbar.

Uroroseïn zeichnet sich durch seine grosse Unbeständigkeit aus, weshalb es wohl auch bisher in pathologischen Harnen übersehen wurde. Uroroseïnhaltige Harne, welche nach Zusatz von Salzsäure sich schön rosa färben, erblassen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden und der Farbstoff verschwindet. Ebenso beim Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung, wobei braune Harztropfen hinterbleiben. Auch durch Fäulniss wird es rasch zerstört.

Von den beiden genauer bekannten Farbstoffen des Harns, dem Urobilin und dem Indigblau, unterscheidet sich also unser neuer Farbstoff wesentlich. Auch von den bis jetzt in pathologischen Harnen aufgefundenen Farbstoffen ist er verschieden. Die Eigenschaften eines von C. Prat[1]) im Harne aufgefundenen rothen Farbstoffs, sowie die des vor Kurzem von Plósz[2]) beschriebenen sind durchaus von denen des Uroroseïns verschieden. Die grösste Aehnlichkeit dagegen hat das Uroroseïn mit den Rosanilinfarbstoffen. Fuchsin, das in stark verdünnten Lösungen die gleiche Nüance wie das Uroroseïn hat, giebt bekanntlich ebenfalls einen Absorptionsstreifen, der aber, wie wir uns überzeugt haben, ein wenig mehr nach dem Violett zu liegt. Käufliche Fuchsinsulfonsäure dagegen zeigt in alkoholischer Lösung einen Absorptionsstreifen, dessen Lage genau die gleiche, wie die des Uroroseïns ist. Es unterliegt aber keinem Zweifel, schon wenn man die grosse Unbeständigkeit des Uroroseïns berücksichtigt, dass die beiden Farbstoffe nicht identisch sind. Wir brauchen kaum hervorzuheben, dass die Patienten, in deren Harne wir das Uroroseïn fanden, keinen fuchsinhaltigen Wein getrunken hatten. Wie überhaupt irgend ein Einfluss der Ernährung auf die Uroroseïnbildung nicht zu ermitteln war. Manchmal verschwand es für einige Tage aus dem Harne ohne nachweisbaren Grund, worauf es wieder zum Vorschein kam.

Die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen Uroroseïn und Rosanilin hat uns auch zu einer einfachen Methode, relativ concentrirtere Lösungen des Uroroseïns darzustellen, geführt. Das Verfahren ist folgendes: 1—3 Liter des uroroseïnhaltigen Harns werden auf dem Wasserbade in flachen Schalen rasch bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens verdunstet. Hierauf, wenn die Flüssigkeit

[1]) Gazette medicale de Paris 1878, S. 49.
[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6, 504.

auf etwa 30° erkaltet ist, mit Salz- oder auch verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der roth gefärbte Harn mit entfetteter Wolle ausgefärbt. Um den Farbstoff auf der Faser zu fixiren, wird die salzsaure Harnlösung mit Natriumacetat im Ueberschusse versetzt. Die hierauf mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Wolle wird an der Luft getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, auf dem Wasserbade gekocht. Der säurehaltige Alkohol entzieht der Wolle den Farbstoff, und so erhielten wir verhältnissmässig seine reinsten Lösungen; auch sind sie die haltbarsten, indem selbst nach Wochen, wenn auch die Lösung allmählich erblasste, der charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum noch sichtbar war.

Das Uroroseïn, das durch seine Unbeständigkeit an das „Sehroth" erinnert, ist möglicher Weise auch nur ein Zersetzungsprodukt aus dem Eiweiss, im Darmcanale durch eine nicht besondes häufig vorkommende Spaltpilzspecies gebildet. Gelegentlich der Untersuchung: „Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas" hat der Eine von uns eine aromatische, dem Aldehyd-Collidin isomere Base isolirt. Gautier, der diese Base bei der Fäulniss des Fischfleisches ebenfalls erhielt, betrachtet sie als das Ptomaïn von Selmi. Es kann sein, dass diese Base, durch Fäulniss im Darmcanale entstanden, die Muttersubstanz des Uroroseïns ist. Directe Fütterungsversuche mit dem Ptomain werden zeigen, inwiefern diese Vermuthung richtig ist. Auf alle Fälle lernen wir hier zu den Harnfarbstoffen, welche einerseits von der Galle, resp. Blutfarbstoff andererseits vom Indol und Skatol herrühren, noch einen dritten kennen, der in seinen Eigenschaften von ihnen ganz verschieden und am nächsten den Rosanilinfarben verwandt zu sein scheint. Zum Schlusse möchten wir die ausgezeichnete Eigenschaft des Amylalkohols, Farbstoffe aus dem Harn aufzunehmen, hervorheben. Nichts ist z. B. leichter, als das Urobilin durch Ansäuern des Harns, Schütteln mit Amylalkohol und nachherige spectroskopische Prüfung der amylalkoholischen Lösung nachzuweisen. Die meisten uroroseïnhaltigen Harne, mit Amylalkohol extrahirt, zeigen deshalb im Spectrum, ausser dem Streifen zwischen *D* und *E* noch den Urobilinstreifen. Wir haben so im ganz wasserhellen diabetischen Urin, nachdem er auf etwa ein Drittheil des ursprünglichen Volums verdunstet, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol extrahirt wurde, die Gegenwart des Urobilins nachweisen können.

Bern, October 1882.

Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen;

von

Ernst von Meyer.

Zweite Abhandlung.

Meine vor zwei Jahren[1]) veröffentlichten Versuche über Kyanäthin und dessen Abkömmlinge haben zu dem Ergebniss geführt, dass das Kyanäthin, $C_9H_{15}N_3$, eins seiner Stickstoffatome loser gebunden enthält, als die beiden anderen, und haben es wahrscheinlich gemacht, dass eben dieses eine Stickstoffatom als Amid darin enthalten ist, welches durch Erhitzen des Kyanäthins mit Salzsäure leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} + H_2O + HCl = H_4NCl + \underbrace{C_9H_{13}N_2OH}_{\text{Oxybase}}.$$

Dieses Produkt ist noch mit basischen Eigenschaften begabt; ich bezeichne dasselbe kurz als Oxybase.

Wie ich in der citirten ersten Abhandlung dargethan habe, entsteht aus dieser Oxybase durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor der nur mit schwach basischen Eigenschaften begabte chlorhaltige Körper von der Zusammensetzung: $C_9H_{13}N_2Cl$, und aus dieser mittelst alkoholischer Kalilauge die äthoxylirte Base: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$.

Diese Verbindungen, sowie jene Oxybase und das Kyanäthin selbst lassen sich als Derivate der ebenfalls schon dargestellten, und von mir Kyanconiin genannten einsäurigen Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2$ auffassen, und zwar als solche Derivate, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms Chlor, resp. Aethoxyl, Hydroxyl und Amid enthalten (vergl. die erste Abhandlung S. 287).

Das von Beginn der Arbeit gesteckte Ziel: die Erforschung der chemischen Constitution des Kyanäthins habe ich unverrückt im Auge behalten, und ich glaube, durch die

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 261 ff.

vorliegenden Versuche der Lösung der Frage wieder um einige Schritte näher gekommen zu sein.

Zur Kenntniss des „Kyanconiins": $C_9H_{14}N_2$.

Die Erwartung, dass es gelingen werde, in der, Kyanconiin genannten, giftigen Base Cyan nachzuweisen[1]), hat sich bislang nicht erfüllt; über ihre chemische Constitution geben die folgenden Beobachtungen noch keinen unmittelbaren Aufschluss.

Das Kyanconiin ist in völlig reinem Zustande ein farbloses Oel von circa 0,93 spec. Gew., bei 204°—205° siedend. Bezüglich seiner Bereitung ist dem früher Gesagten Nichts hinzuzufügen. Man gewinnt aus 200 Grm. Oxybase (mittelst Fünffach-Chlorphosphor etc.) 40—50 Grm. Kyanconiin.

Charakteristisch ist sein Verhalten zu Quecksilberchlorid; vermischt man die mässig concentrirten wässrigen Lösungen beider, so scheidet sich, nach voraufgehender Trübung, ein Doppelsalz in schönen, weissen Nadeln aus, welche, abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $HgCl_2 . C_9H_{14}N_2 + {}^1/_2H_2O$ haben.

0,5435 Grm., mit H_2S zersetzt, lieferten 0,295 Grm. HgS = 0,2543 Grm. Hg = 46,8 pCt.

0,3702 Grm. Subst. gaben 0,2345 Grm. AgCl + 0,0035 Grm. Ag = 0,05921 Grm. Cl = 16,0 pCt.

0,2506 Grm. gaben 0,162 Grm. AgCl + 0,003 Grm. Ag = 0,041 Grm. Cl = 16,4 pCt.

0,2106 Grm. lieferten 12,2 Ccm. N bei 18° und 748 Mm. Druck, entsprechend 0,013865 Grm. N = 6,54 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.	
Hg	46,5	46,8	
Cl	16,5	16,0	16,4
N	6,5	6,54	

In Folge der geringen Löslichkeit und der charakteristischen Form dieser Doppelverbindung lassen sich kleine Mengen Kyanconiin mittelst Quecksilberchlorids nachweisen. Von Alkohol, sowie von Aether wird die Verbindung leicht gelöst; sie schmilzt gegen 90°.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 22, 286.

Einfache Salze des Kyanconiins in reinem Zustande zu gewinnen, ist mir nicht gelungen. — Mit Jodäthyl verbindet sich Kyanconiin zum Theil, wenn man beide auf 160° (einige Stunden lang) erhitzt, und zwar treten gleiche Moleküle derselben zusammen, wie sich aus der Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes des Aethylkyanconiins ergiebt. Die freie, äthylirte Base habe ich nicht erhalten können. Das stark gefärbte Produkt wurde in Wasser gelöst, das Filtrat mit Chlorsilber digerirt, und die Flüssigkeit, mit Platinchlorid versetzt, zur Krystallisation eingedampft; das Doppelsalz scheidet sich in schön gelben, zugespitzten Prismen aus, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol kaum löslich. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$[C_9H_{13}(C_2H_5)N_2HCl]_2 . PtCl_4.$$

0,4282 Grm. gaben, geglüht, 0,109 Grm. Pt = 25,45 pCt.
0,413 Grm. lieferten 0,1041 Grm. Pt = 25,2 pCt.
0,6898 Grm. gaben 0,8736 Grm. CO_2 = 0,2383 Grm. C = 34,5 pCt. und 0,3053 Grm. H_2O = 0,0339 Grm. H = 4,92 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.	
Pt	25,4	25,45	25,20
C	34,5	34,50	
H	4,9	4,92	

Acetylchlorid wirkt auf Kyanconiin lebhaft ein; aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich während des Erkaltens eine, in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, welche sich leicht zersetzt; wahrscheinlich ist sie durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten gebildet: $C_9H_{14}N_2 . CH_3COCl$ (0,433 Grm. derselben gaben 0,064 Grm. Cl = 14,8 pCt.; berechnet 15,5 pCt.).

Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung von Kyanconiin eine milchige Trübung, welche bei weiterem Zusatz von Brom sich in ein gelbes Oel umwandelt; letzteres erstarrt allmählich. Diese krystallinische Verbindung, ein sehr unbeständiges Polybromid, giebt beim Stehen an der Luft etwas Brom ab, und wird dabei zu einem Oel, welches nach einiger Zeit wieder zu gelblichen Krystallen erstarrt. Das ursprüngliche krystallinische Produkt enthält vermuthlich 3 At. Brom auf 1 Mol. der Base ($C_9H_{14}N_2 . HBr . Br_2$?

0,454 Grm. gaben 0,276 Grm. Br = 60,8 pCt. Br, berechn. 61,35 pCt.). Ammoniak setzt daraus das Kyanconiin in Freiheit. — Das durch freiwillige Zersetzung resultirende krystallinische Produkt liefert, mit Ammoniak zerlegt, ein in Wasser wenig lösliches, bromhaltiges Oel, vielleicht Bromkyanconiin, $C_9H_{13}BrN_2$, dessen Bromwasserstoffverbindung das Zersetzungsprodukt ist (aus 0,680 Grm. des letzteren erhielt ich 0,342 Grm. Br = 50,3 pCt. Bromwasserstoff-Bromkyanconiin enthält 51,5 pCt. Br).

Ueber die Entstehung des Kyanconiins aus „Chlorkyanconiin“[1]) geben die nachfolgenden Versuche einigen Aufschluss:

Durch Behandeln des letzteren mit Zink und Salzsäure wird das früher (Bd. 22, S. 281) ausführlich beschriebene Zinkchloriddoppelsalz gebildet. Dasselbe ist nicht die Verbindung von salzsaurem Kyanconiin mit Chlorzink, enthält auch nicht, wie ich vermuthet hatte, ein Gemenge dieser Verbindung und einer wasserstoffreicheren, sondern ist durch Vereinigung von Chlorzink mit dem salzsauren Salz der noch nicht isolirten, 1 At. Wasserstoff mehr als Kyanconiin enthaltenden Base entstanden. Oxydationsmittel (z. B. Fehling'sche Lösung) entziehen derselben Wasserstoff und erzeugen Kyanconiin. Die früher (a. a. O.) erhaltenen analytischen Daten stimmen gut auf ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4 . 2HCl$$

(vergl. weiter unten).

Dieses Doppelsalz lässt sich auch aus dem Kyanconiin durch Einwirkung von Zink auf dessen salzsaure Lösung gewinnen; der hierbei nascirende Wasserstoff wird vom Kyanconiin aufgenommen.

Dampft man dagegen die mit Chlorzink vermischte salzsaure Lösung von Kyanconiin ein, so erhält man kein krystallisirendes Salz; die letztere Flüssigkeit wirkt nicht reducirend auf Fehling'sche Lösung ein. Die Lösung des auf obige Weise gewonnenen Zinkdoppelsalzes scheidet hingegen daraus Kupferoxydul ab.

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 280 ff.

Folgende Analysen, welche von, aus gereinigtem Chlorkyanäthin dargestelltem Zink-Doppelsalz ausgeführt worden sind, leiten zu der durch die Formel: $ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2$ ausgedrückten Zusammensetzung:

0,576 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes gaben 0,6322 Grm. AgCl + 0,0082 Grm. Ag = 0,1591 Grm. Cl = 27,65 pCt.

0,3135 Grm. gaben 0,4847 Grm. CO_2 = 0,1322 Grm. C = 42,16 und 0,188 Grm. H_2O = 0,0209 Grm. H = 6,6 pCt.

0,3743 Grm. lieferten 36,5 Ccm. N bei 24° und 756 Mm. Druck entsprechend 0,040708 Grm. N = 10,9 pCt.

In der folgenden Zusammenstellung sind auch die früher erhaltenen analytischen Werthe zur Vergleichung mitgetheilt.

	Berechnet.	Gefunden.			
			Frühere Analysen.		
Zn	12,75	—	12,87	12,78	—
Cl_4	27,80	27,65	27,60	27,85	—
C_{18}	42,25	42,16	—	—	41,8
H_{32}	6,25	6,60	—	—	6,5
N_4	10,95	10,90	—	—	11,18
	100,00				

Die Oxydation der in dem obigen Doppelsalz enthaltenen Base zu Kyanconiin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{18}H_{30}N_4 + O = H_2O + 2C_9H_{14}N_2.$$

Dient zum Oxydiren ammoniakalische Silberlösung, so wird ein Mol. Silberoxyd reducirt, und Silber in einer, der obigen Gleichung fast genau entsprechenden Menge, nämlich 2 At. Silber auf 1 Mol. des Doppelsalzes, abgeschieden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0,413 Grm. des Doppelsalzes, mit ammoniakalischer Silberlösung gelinde erwärmt, schieden daraus 0,1727 Grm. Ag ab = 41,8 pCt. des Salzes.

0,2573 Grm. ergaben Abscheidung von 0,107 Grm. Ag = 41,6 pCt.

Die berechnete Ausscheidung beträgt 42,2 pCt. Ag (Ag_2 auf $ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2$).

Der Versuch, die Base des Zinkdoppelsalzes aus seiner, mit Natronlauge versetzten Lösung durch Ausschütteln mit Aether zu isoliren, gab kein günstiges Resultat; der ölige

(etwas dickflüssige) Rückstand der Aetherlösung lieferte beim Destilliren unter theilweiser Zersetzung Kyanconiin.[1])

Studien über das chemische Verhalten des Kyanäthins und der Oxybase ($C_9H_{14}N_2O$).

Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanäthin.

Frühere Versuche[2]), aus dem Kyanäthin mittelst salpetriger Säure Stickstoff zu eliminiren, waren erfolglos. Wird aber in eine Lösung der Base in Eisessig Salpetrigsäuregas eingeleitet, so erfolgt unter Erwärmen reichliche Entwicklung von Stickstoff, welche so lange anhält, bis alles Kyanäthin zersetzt ist. Das Produkt dieser Reaction ist dieselbe sauerstoffhaltige Base, welche durch Erhitzen des Kyanäthins mit Salzsäure entsteht. Man darf annehmen, dass an Stelle von Amid des letzteren Hydroxyl eintritt, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} + NOOH = N_2 + H_2O + \underbrace{C_9H_{13}N_2(OH)}_{\text{Oxybase}}.$$

Zur Gewinnung der Oxybase wird das Produkt nach Verdünnen mit Wasser einige Zeit gekocht, sodann durch Neutralisiren mit Ammoniak die Base gefällt. Einmal aus Wasser umkrystallisirt, bildet dieselbe gekreuzte Nadeln, welche gegen 155° schmelzen (der Schmelzpunkt der auf andere Weise dargestellten Base wurde gleich 156° gefunden). Das Verhalten derselben zu Silberlösung und eine Bestimmung ihres Gehaltes an Stickstoff lassen kaum einen Zweifel an ihrer Identität mit dem „Oxykyanconiin."

0,267 Grm. lieferten 37,6 Ccm. N bei 13,5° und 767 Mm. Druck, entsprechend 0,04474 Grm. N = 16,75 pCt.; berechn. 16,85 pCt.

---

[1]) Ein Theil der im Doppelsalz enthaltenen Base geht nach Zersetzung desselben mit Natronlauge, mit Zinkoxydhydrat eine krystallinische Verbindung ein, deren Zusammensetzung, nach langem Verweilen über Schwefelsäure, durch die Formel: $2\,Zn(OH)_2 . C_{18}H_{30}N_4$ ausgedrückt werden kann.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 22, 267.

Einwirkung von Jodmethyl auf Kyanäthin.

Methylkyanäthin.

Mit der Annahme, dass im Kyanäthin Amid enthalten sei, scheint meine schon früher[1]) gemachte Beobachtung, wonach nur ein Wasserstoffatom desselben durch Aethyl vertretbar sei, nicht im Einklange zu stehen. Durch folgende Versuche wird indess jene Beobachtung in vollem Umfange bestätigt.

Jodmethyl verbindet sich, wenn im Ueberschuss mit Kyanäthin stark (auf 160°) erhitzt, mit letzterem zu jodwasserstoffsaurem Methylkyanäthin, neben welchem jodwasserstoffsaures Kyanäthin und, wie es scheint, ein Superjodid des letzteren entstehen. Um das Methylkyanäthin zu isoliren, wird das bräunlich gefärbte krystallinische Produkt nach Verdunsten des Jodmethyls in warmem Wasser gelöst; beim Erkalten scheiden sich dunkelrothe feine Nadeln eines Superjodids aus (wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $C_9H_{15}N_3.HJ.J_2$, welche Verbindung 69,65 pCt. Jod enthält; gefunden wurden 69,72 pCt.). Das Filtrat wird unter gelindem Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt; die stark alkalische Lösung enthält wesentlich nur Methylkyanäthin. Seine durch Schütteln mit Aether erhaltene Lösung wird mit Kalk getrocknet und dann verdunstet. Das zurückbleibende Oel unterwirft man der Destillation und gewinnt so das zwischen 255° und 258° übergehende Methylkyanäthin, welches in der Vorlage zu schönen, den Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrt.

Das Methylkyanäthin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N_3 = C_9H_{14}(CH_3)N_3$ (s. Analyse); es schmilzt gegen 74°, destillirt unzersetzt zwischen 257° und 258°. In Wasser löst es sich reichlich mit stark alkalischer Reaction; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich schon in gelinder Wärme unter Abscheidung öligen Methylkyanäthins, welches durch stärkeres Erhitzen sich in grossen Oeltropfen auf der Oberfläche sammelt. In der Wärme besitzt dasselbe einen eigenthüm-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 266.

lich alkalischen Geruch. Seine Löslichkeit in Wasser steht im auffallenden Gegensatz zu der des schwer löslichen Kyanäthins, dessen Methylderivat es ist. Wahrscheinlich enthält die wässrige Lösung der Base ein Hydrat derselben. Das Methylkyanäthin besitzt in der That starke Verwandtschaft zum Wasser. Diese Eigenschaft, sowie seine Neigung, Kohlensäure aus der Luft begierig anzuziehen, müssen bei der Aufbewahrung und der Analyse der Base berücksichtigt werden.

0,1142 Grm. derselben lieferten 21,6 Ccm. N bei 7,5° und 776 Mm. Druck, entsprechend 0,0266 Grm. N = 23,33 pCt.; das Methylkyanäthin: $C_9H_{14}(CH_3)N_3$ enthält 23,46 pCt. N.

Bemerkenswerth sind die physiologischen Wirkungen des Methylkyanäthins, welche Hr. Dr. Walton im hiesigen physiologischen Institut des Herrn Prof. Ludwig untersucht, und über welche derselbe in Schmiedeberg's Archiv ausführlich berichtet[1]) hat. In kleinen Dosen (0,02—0,04 Grm.) in den Darm eines Kaninchens eingeführt, bewirkt die Base heftige Krämpfe, welche durch Erregung der Gehirnzellen verursacht werden. Chloral, Chloroform, Morphin heben die Wirkung des Giftes auf.

Das Methylkyanäthin treibt als starke Base Ammoniak aus seinen Salzen aus; es fällt aus vielen Metallsalzen die Oxydhydrate. Alkalien scheiden es aus seinen Salzen ab. Mit einigen Metallsalzen geht es Doppelverbindungen ein, z. B. mit Quecksilberchlorid, welches, einer wässrigen Lösung der Base zugefügt, eine starke voluminöse, weisse Fällung hervorruft, ferner mit salpetersaurem Silber; der durch letzteres erzeugte Niederschlag löst sich in viel heissem Wasser und scheidet sich daraus in verwachsenen Blättchen wieder ab. Seine Zusammensetzung correspondirt der des Doppelsalzes von Kyanäthin und salpetersaurem Silber[2]), sie wird durch die Formel:

$$[C_9H_{14}(CH_3)N_3]_2 . AgONO_2$$

ausgedrückt. Beim Trocknen färbt sich die Verbindung unter geringer Zersetzung.

---

[1]) Arch. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 419.

[2]) Dies. Journ. [2] **22**, 265.

0,3431 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0708 Grm. Ag = 20,63 pCt. Ag, berechn. 20,5 pCt.

0,2092 Grm. lieferten 31 Ccm. N bei 7° und 775 Mm. Druck, entsprechend 0,03835 Grm. N = 18,4 pCt. N, berechn. 18,56 pCt.

Die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung des Methylkyanäthins scheidet, genügend concentrirt, ein in schönen gelben, schief rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_9H_{14}(CH_3)N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$$

aus; dasselbe ist in Alkohol, wie in Wasser ziemlich löslich.

0,2847 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben geglüht 0,073 Grm. Pt = 25,6 pCt.

0,3594 Grm. lieferten 0,0923 Grm. Pt = 25,7 pCt.

Das Salz obiger Zusammensetzung enthält 25,4 pCt. Pt.

Kurz erwähnt sei hier das Aethylkyanäthin, $C_9H_{14}(C_2H_5)N_3$, dessen Platinchlorid-Doppelsalz früher[1]) beschrieben worden ist. Seine Darstellung geschieht mittelst Jodäthyls genau, wie die des Methylderivates. Durch Fractioniren gewinnt man das Aethylkyanäthin als ein zwischen 259°—261° übergehendes, in der Kälte schnell erstarrendes Oel; die harten Krystalle schmelzen bei etwa 45°. Hinsichtlich seiner Löslichkeit und seines Verhaltens zu Metallsalzen entspricht dasselbe auf das Genaueste dem Methylkyanäthin.

0,3451 Grm. der Base lieferten 62 Ccm. N bei 8° und 763 Mm. Druck, entsprechend 0,07519 Grm. N = 21,8 pCt. (berechn. 21,76 pCt.).

Ueber die Function des Methyls im Methylkyanäthin giebt des letzteren Verhalten gegen Salzsäure Aufschluss. Durch Erhitzen damit (im Rohr auf 180°) erfährt dasselbe glatte Zersetzung in Methylamin und in dieselbe „Oxybase", welche auf gleiche Weise aus Kyanäthin (neben Ammoniak) hervorgeht. Die auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampfte saure Lösung scheidet, mit Natronlauge neutralisirt, die Oxybase: $C_9H_{14}N_2O$ aus; das Filtrat liefert sodann beim Erhitzen mit überschüssigem Natron Methylamin, welches in Salzsäure geleitet und mit Platinchlorid verbunden wurde.

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 266.

0,2826 Grm. des schön krystallisirten Platinsalzes gaben geglüht 0,1176 Grm. Pt = 41,26 pCt. Pt. Das salzsaure Methylamin-Platinchlorid: $\left(\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\Big)_2 . PtCl_4$ enthält 41,3 pCt. Pt. — 0,2917 Grm. einer anderen Probe lieferten 0,1195 Grm. Pt = 41,0 pCt.

Die auf obige Weise erhaltene „Oxybase" besass die Schmelztemperatur 155° und enthielt 17,1 pCt. Stickstoff (berechn. 16,85 pCt.).

0,179 Grm. der Substanz lieferten 25,7 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. Druck, entsprechend 0,030608 Grm. N = 17,1 pCt.

Aus der Zersetzung des Methylkyanäthins in Methylamin und die Oxybase ist zu folgern, dass in dem ersten Methylamid: $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\}N$ ebenso fungirt, wie Amid im Kyanäthin.

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} \qquad \underbrace{C_9H_{13}N_2(NHCH_3)}_{\text{Methylkyanäthin.}}$$

Der eben beschriebene Process der Einwirkung von Salzsäure auf Methylkyanäthin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_9H_{13}N_2(NHCH_3) + H_2O + HCl = \begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\}NCl + \underbrace{C_9H_{13}N_2(OH)}_{\text{Oxybase}}.$$

Von salpetriger Säure wird Methylkyanäthin unter denselben Bedingungen, unter welchen Kyanäthin in die Oxybase übergeht (s. S. 342), gar nicht angegriffen.

Die Beobachtung, dass nur ein Atom mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffs des Kyanäthins durch Methyl (oder Aethyl) ersetzbar ist, drängt Zweifel auf an der Richtigkeit der Auffassung, dass im Kyanäthin Amid fungire, in welches das Methyl eintritt. Die scheinbar einfachere Annahme, dass nicht Amid, sondern Imid (NH) darin enthalten sei, und dass dem entsprechend in der Oxybase Sauerstoff an Stelle des Imids fungire, steht mit den früher gemachten Beobachtungen im Widerspruch.

Denn der einfache Uebergang des aus der Oxybase mittelst Fünffach-Chlorphosphor entstehenden Chlorkyanconiins,

$C_9H_{13}N_2Cl$, in diese Oxybase durch Umwandlung desselben in die Aethoxylverbindung: $C_9H_{13}N_2OC_2H_5$ und Zersetzung dieser mit Salzsäure, lässt sich mit obiger Auffassung nicht wohl vereinigen; durch diese Processe wird nämlich Hydroxyl an Stelle des Chlors eingeführt; das so aus dem Chlorkyanconiin hervorgehende Oxykyanconiin: $C_9H_{13}N_2(OH)$ ist isomer mit einer Base, welche Sauerstoff an Stelle von Imid enthält: $C_9H_{14}N_2(O)''$. Die Möglichkeit einer Umsetzung des Oxykyanconiins in eine solche isomere Base ist freilich nicht ausgeschlossen.

Für die Annahme, dass die „Oxybase" Hydroxyl enthält, spricht ferner die leichte Umwandlung des „Chlorkyanconiins" in jene durch Einwirkung von Schwefelsäure.

Vermischt man letzteres, welches durch Destillation mit Wasserdampf als farbloses Oel gewonnen wird, mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so löst es sich unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung von Salzsäure auf; die einige Zeit erhitzte, dann mit Wasser verdünnte Lösung scheidet durch Zusatz von Ammoniak einen Brei weisser Krystalle ab, welche sich chlorhaltig erweisen, und deren Schmelztemperaturen zwischen 130° und 150° variiren; der Gehalt derselben an Chlor ist um so grösser, je concentrirter[1]) die angewandte Schwefelsäure war. Durch Behandeln des Produkts mit wenig Zink in salzsaurer Lösung wird das Chlor daraus entfernt, und man erhält nun nach Zusatz von Ammoniak die charakteristischen Krystalle der Oxybase (Schmelzpunkt 156°).

Die obigen Beobachtungen und Erwägungen unterstützen die Annahme, dass im Kyanäthin Amid, in der Oxybase Hydroxyl (an dessen Stelle) fungirt. — Die folgenden Versuche liefern einen Anhalt zur Beurtheilung der Function eines Stickstoffatoms der Oxybase, und damit eines zweiten Atoms Stickstoff im Kyanäthin.

---

[1]) Wendet man statt wasserhaltiger Schwefelsäure rauchende an, so löst sich das Chlorkyanconiin unter Erwärmen, aber ohne dass Salzsäure reichlich entbunden wird; durch Zufügen von Wasser entwickelt sich diese sofort.

Einwirkung von Jodalkylen und von Aethylenbromid auf die Oxybase.

Gleich dem Kyanäthin ist die Oxybase, $C_9H_{14}N_2O$, fähig, Wasserstoff, aber ebenfalls nur ein Atom, gegen Alkyle auszutauschen. Das Methyl-, sowie das Aethyl-Derivat der Oxybase verdienen ausführlicher beschrieben zu werden.

Methylirte Oxybase.

Das Produkt der Einwirkung von Jodmethyl (2,5 Thln.) auf die Oxybase (1 Thl.) bei 150° ist (nach Verjagen des überschüssigen Jodmethyls) eine schwach gefärbte Krystallmasse, wesentlich aus jodwasserstoffsaurer Methyl-Oxybase bestehend: $C_9H_{14}N_2O + CH_3J = C_9H_{13}(CH_3)N_2O \,.\, HJ$. Letzteres Salz erhält man durch Waschen des Rohproduktes mit kaltem Alkohol in blendend weissen Krystallen.

0,2546 Grm. des bei 60° getrockneten Jodürs enthielten 0,1049 Grm. J = 41,2 pCt., berechn. 41,13 pCt. Jod.

Die wässrige, zuvor filtrirte Lösung des Rohprodukts scheidet auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge das entstandene Methylderivat: $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$ als Brei verfilzter Nadeln aus. Man schüttelt die gesammte Flüssigkeit nebst Krystallen mit Aether aus, trocknet diesen mit Kalk, filtrirt und erhält nach Verjagen des Aethers die Methyl-Oxybase in schneeweissen, lockeren Nadeln von 76,5° Schmelztemperatur; man gewinnt davon ca. 80 pCt. der angewandten Oxybase. Die neue Base destillirt ohne Zersetzung bei 275° bis 276°, und erstarrt in der Vorlage zu schön strahliger Krystallmasse. Von Wasser wird die Base sehr reichlich gelöst (1 Thl. derselben erfordert circa 12—13 Thle. Wasser von 18°). Durch geringe Temperaturerhöhung trübt sich die kalt gesättigte Lösung milchig; bei stärkerem Erhitzen scheidet sich der grösste Theil der Base als Oel aus; sie ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Die Reaction der wässrigen Lösung ist sehr schwach alkalisch, ihr Geschmack intensiv bitter; die Base scheint nur wenig giftig zu sein. Sie ist einsäurig, wie die Zusammensetzung ihres jodwasserstoffsauren Salzes und der Platinchloridverbindung (s. folg. S.)

erkennen lässt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$ ausgedrückt:

0,2614 Grm. der bei 60° getrockneten Substanz lieferten 34,6 Ccm. N bei 13° und 760 Mm. Druck, entsprechend 0,040897 Grm. N = 15,65 pCt., berechnet 15,55 pCt.

0,2443 Grm. gaben 32,4 Ccm. N bei 13° und 757 Mm. Druck, entsprechend 0,038135 Grm. N = 15,6 pCt. N.

Das Platinchlorid-Doppelsalz der Base:

$$(C_9H_{13}(CH_3)N_2O.HCl)_2.PtCl_4$$

gewinnt man durch genügendes Eindunsten der salzsauren Lösung in schönen gelben, rhombischen Prismen.

0,3218 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0814 Grm. Pt = 25,28 pCt.; berechn. 25,33 pCt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Methyl-Oxybase zu Quecksilberchlorid. Vermengt man die mässig concentrirten, wässrigen Lösungen beider, so scheidet sich, je nach der Concentration, sofort oder nach dem Umrühren ein in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure hatte es folgende Zusammensetzung:

0,4387 Grm. Substanz, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gaben 0,2215 HgS = 0,191 Grm. Hg = 43,5 pCt. Das Filtrat lieferte mit salpetersaurem Silber etc. 0,2557 Grm. AgCl und 0,0146 Grm. Ag, entsprechend 0,06805 Grm. Cl = 15,5 pCt. Cl.

Danach enthält die Verbindung ihre Componenten nach gleichen Molekülen und $^1/_2$ Mol. Wasser:

$$HgCl_2.C_9H_{13}(CH_3)N_2O + {}^1/_2 H_2O,$$

welcher Zusammensetzung folgende Werthe entsprechen: 43,48 pCt. Hg und 15,43 pCt. Cl.

Bemerkenswerth ist die Schwer- resp. Unlöslichkeit der methylirten Oxybase in den fixen Alkalien; eine wässrige Lösung derselben wird durch genügend starke Natronlauge gefällt. Hierdurch unterscheidet sich die Base sehr wesentlich von der Oxybase, deren Methylderivat sie ist (über diesen Punkt vergl. weiter unten).

Fünffach-Chlorphosphor greift die Methyl-Oxybase schwieriger an, als die Oxybase; die Produkte der, wie es scheint, complicirten Reaction sind noch nicht untersucht.

Aethylirte Oxybase: $C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O$.

Diese, durch Erhitzen der Oxybase mit Jod- (oder Brom-) äthyl auf 160° und durch Zersetzen des Produktes mit Natronlauge analog der Methyl-Oxybase dargestellte Verbindung krystallisirt schwieriger, als letztere, da sie aus ihren Lösungen in Folge ihres niederen Schmelzpunktes meist als Oel abgeschieden wird. Durch Destillation lässt sie sich rein gewinnen; sie siedet zwischen 267° und 268° ohne Zersetzung und geht dabei als Oel über, welches in der Vorlage allmählich zu schönen Krystallen erstarrt; letztere schmelzen bei 43°. Hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, der Abscheidung durch Erwärmen, ihrer Unlöslichkeit in Alkalien u. s. w. verhält sich die Aethyl-Oxybase dem Methylderivat sehr ähnlich. Ihre oben formulirte Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

0,399 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,9847 Grm. CO_2 = 0,2686 Grm. C = 67,32 pCt. und 0,3347 Grm. H_2O = 0,0372 Grm. H = 9,33 pCt. H.

0,1505 Grm. lieferten 19,0 Ccm. N bei 20° und 761,5 Mm. Druck, entsprechend 0,02177 Grm. N = 14,46 pCt.

0,496 Grm. lieferten 63,0 Ccm. N bei 22° und 761 Mm. Druck = 0,071467 Grm. N = 14,41 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
C_{11}	132	68,0	67,32	—	—
H_{13}	18	9,3	9,33	—	—
N_2	28	14,43	—	14,46	14,41
O	16	8,27	—	—	—
	194	100,00			

Die Base ist isomer mit dem früher[1]) beschriebenen „Oxyäthylkyanconiin", welches zu jener etwa in nämlicher Beziehung steht, wie das Amidophenetol: $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$ zu dem Aethylamidophenol: $C_6H_4\begin{cases}OH\\NHC_2H_5\end{cases}$.

Das Platinchlorid-Doppelsalz der Aethyl-Oxybase:

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 277.

$(C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schön orangegelben Tafeln.

0,2117 Grm. desselben hinterliessen, geglüht, 0,0516 Grm. Pt = 24,37 pCt., berechn. 24,64 pCt. Pt.

0,4506 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,542 Grm. CO_2 = 0,148 Grm. C = 32,85 pCt. C und 0,204 Grm. H_2O = 0,02266 Grm. H = 5,02 pCt. H; berechn. 33,08 pCt. C und 4,8 pCt. H.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Aethyl-Oxybase zu einem Doppelsalz, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen beider in Aggregaten glänzender feiner Nadeln ausgeschieden wird; es ist der analogen Verbindung der methylirten Base (S. 349) sehr ähnlich, auch entsprechend zusammengesetzt, nämlich nach der Formel:

$$HgCl_2.C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O + {}^1/_2 H_2O.$$

0,4732 Grm. lieferten 0,2305 Grm. HgS = 0,1988 Grm. Hg = 42,03 pCt. (berechn. 42,2) und 0,2847 Grm. AgCl + 0,003 Grm. Ag, entsprechend 0,0714 Grm. Cl = 15,1 pCt. (berechn. 15,0 pCt.).

Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Aethyl-Oxybase ist noch nicht näher untersucht.

Von dem isomeren Oxyäthylkyanconiin unterscheidet sich die äthylirte Oxybase sehr wesentlich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure, durch welche sie keine Zersetzung erfährt, während jenes, wie früher[1]) mitgetheilt, damit in Chloräthyl und die Oxybase zerlegt wird.

Aethylenderivat der Oxybase: $(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4$.

Wie Jodmethyl (resp. Jodäthyl), so vereinigt sich auch Aethylenbromid mit der Oxybase; zwei Mol. der letzteren treten dabei mit einem Mol. des Bromids zusammen:

$$2C_9H_{14}N_2O + C_2H_4Br_2 = [(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4].(HBr)_2.$$

Das durch dreistündiges Erhitzen von 1 Thl. Oxybase und 3—4 Thln. Aethylenbromid auf 170° entstehende, dunkel gefärbte Produkt wird nach Verjagen des überschüssigen Bromids mit kaltem Alkohol digerirt; die zurückbleibenden Krystalle löst man in Wasser und fällt die neue Base mit Ammoniak; durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 279.

mit Ammoniak gewinnt man dieselbe rein. Sie scheidet sich in sternförmig angeordneten Nädelchen aus, schmilzt bei 153,5°, ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich (1 Thl. in etwa 10200 Thln. Wasser von 24°); hierdurch unterscheidet sie sich sehr beträchtlich von der Methyl- (und Aethyl-)Oxybase. Ihre oben angegebene Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Stickstoffbestimmung, sowie aus der Analyse ihres Platindoppelsalzes.

0,2553 Grm. Substanz (bei 110° getrockn.) gaben 35,0 Ccm. N bei 23° und 760 Mm. Druck, entsprechend 0,03945 Grm. N = 15,47 pCt., berechnet 15,6 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz der Aethylen-Oxybase von der Zusammensetzung: $(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4.(HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schönen (monoklinen?) Prismen, ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,4477 Grm. desselben (bei 110° getrockn.) gaben 0,113 Grm. Pt = 25,2 pCt.

0,3686 Grm. lieferten verbrannt 0,4182 Grm. CO_2 = 0,114 pCt. C = 31,0 pCt. und 0,1492 Grm. H_2O = 0,01658 Grm. H = 4,48 pCt. C.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	25,38	25,20
C	31,25	31,00
H	4,20	4,48

Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass das Methyl- und das Aethylderivat der Oxybase, im Gegensatz zu dieser in wässrigen Alkalien unlöslich sind, lässt vermuthen, dass das Wasserstoffatom der Oxybase, welches dieser die Fähigkeit ertheilt, in Alkalien sich zu lösen, in jenen Alkylderivaten durch Methyl (resp. Aethyl) vertreten ist. Auch die Unfähigkeit der Methyl- (und Aethyl-)Oxybase, eine Silberverbindung (durch Substitution eines Atoms Wasserstoff mittelst Silber) zu bilden, führt zu obigem Schluss.

Welches Wasserstoffatom der Oxybase wird nun durch Silber etc. vertreten? Wenn es das des Hydroxyls ist, so hat man zu erwarten, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindung oder auf die alkalische Lösung der Oxybase das Aethoxylderivat: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$ entsteht, (dasselbe, welches durch Behandeln des Chlorkyanconiins mit

alkoholischem Kali gebildet wird)[1]), wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_9H_{13}N_2OK + C_2H_5J = KJ + C_9H_{13}N_2OC_2H_5.$$

Diese Aethoxylverbindung entsteht aber unter obiger Bedingung nicht oder nur in geringen Mengen, vielmehr bildet sich, als Hauptprodukt, die oben beschriebene äthylirte Oxybase. Glatter als Jodäthyl wirkt Jodmethyl auf die alkoholisch-alkalische Lösung der Oxybase ein und verwandelt diese in ihr Methylderivat.

Man digerirt 5 Grm. Oxybase mit alkoholischem Kali und überschüssigem Jodmethyl im Wasserbade, dampft die neutral gewordene Lösung mit dem Jodkalium zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Dass derselbe fast vollständig aufgenommen wird, spricht für die Abwesenheit merklicher Mengen der Methoxylverbindung, welche analog der Aethoxylverbindung in Wasser kaum löslich ist.[2]) Durch Zusatz von starker Kalilauge wird die methylirte Oxybase in Nadeln abgeschieden; mit Aether ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen, ging dieselbe zwischen 271° und 276° über; der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 275° bis 276°. Die Schmelztemperatur des schön krystallisirten Destillats wurde gleich 76° gefunden (die der reinen Base = 76,5°). In wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid zusammengebracht, gab das Produkt die charakteristische Doppelverbindung (S. 349). Ein der Base anhaftender, fremdartiger, doch schwacher Geruch deutete auf eine geringfügige Verunreinigung. Die folgenden Analysen führen zu Werthen, welche auf die Zusammensetzung der Methyl-Oxybase stimmen:

0,3184 Grm. lieferten 41,8 Ccm. N bei 14° und 761 Mm. Druck, entsprechend 0,04924 Grm. N = 15,5 pCt. (berechn. 15,55).

0,242 Grm. gaben 0,1945 Grm. H_2O = 0,0216 Grm. H = 8,92 pCt. (berechn. 8,9) und 0,588 Grm. CO_2 = 0,1604 Grm. C = 66,3 pCt. (berechn. 66,7 pCt.).

---

[1]) A. a. O. S. 277.

[2]) Diese Methoxylverbindung habe ich aus Chlorkyanconiin mittelst Natriummethylat dargestellt und als ein gegen 225° destillirendes Liquidum gewonnen, welches der analogen Aethylverbindung sehr ähnlich ist.

Dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung der Oxybase:

$$C_9H_{13}AgN_2O + CH_3J = AgJ + C_9H_{13}(CH_3)N_2O.$$

Daneben bildet sich ein öliger, eigenthümlich riechender Körper in merklicher Menge.[1])

Durch Wechselwirkung von Jodäthyl (15 Grm.), Kali (5 Grm.) und Oxybase (10 Grm.) in alkoholischer Lösung wird die Hauptmenge der letzteren in ihr Aethylderivat umgewandelt; man verfährt, wie oben. Der Rückstand der ätherischen Lösung, ein eigenthümlich riechendes Oel, wird von Wasser grösstentheils gelöst; das zurückbleibende Liquidum (circa 1,5 Grm.) ist nach Siedepunkt: 220°—225° und nach Geruch wahrscheinlich identisch mit dem Aethoxylkyanconiin: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$; das letztere siedet gegen 230°. Das von Wasser gelöste Hauptprodukt besitzt vollständig die Eigenschaften der Aethyl-Oxybase (S. 350). Das mit Quecksilberchlorid dargestellte, charakteristische Doppelsalz hat genau die Zusammensetzung der aus reiner Base gewonnenen Verbindung:

0,5116 Grm. lieferten 0,2507 Grm. HgS = 0,2161 Grm. Hg = 42,2 pCt. (berechn. 42,2 pCt.) und

0,3413 Grm. enthielten 0,0512 Grm. Cl = 15,0 pCt., wie berechnet.

Die zuletzt mitgetheilten Versuche, welche eine neue Entstehungsweise der Methyl- und Aethyl-Oxybase kennen lehren, geben einigen Aufschluss über die Function des einen Stickstoffatoms der Oxybase. Ich vermuthe, dass letztere Imid (NH) enthält, dessen Wasserstoffatom sich, wie in anderen Imidverbindungen, durch Silber vertreten lässt. An Stelle desselben Wasserstoffatoms treten durch Einwirkung von Jodalkylen auch Methyl, Aethyl etc. ein. Das Fehlen des durch Metalle ersetzbaren Imidwasserstoffs in der Methyl- und der Aethyl-Oxybase erklärt deren Un-

---

[1]) Hier sei bemerkt, dass die Methyl-Oxybase schon durch längeres Digeriren der Oxybase mit Jodmethyl (in alkoholischer Lösung) erzeugt wird, jedoch in sehr geringer Menge; dem Produkte haftet ebenfalls der oben erwähnte Geruch an, welcher vermuthlich von der isomeren Methoxylverbindung herrührt.

löslichkeit in Alkalien, sowie ihre Unfähigkeit, Silbersalze zu bilden. Folgende Formeln dienen dazu, das Gesagte zu erläutern:

$\underbrace{C_9H_{13}N(NH)OH}_{\text{Oxybase.}}$ $\underbrace{C_9H_{12}N(NAg)OH}_{\text{Silbersalz der Oxybase.}}$ $\underbrace{C_9H_{12}N(NCH_3)OH}_{\text{Methylirte Oxybase.}}$

Einwirkung von Brom auf Kyanäthin.

Das Studium dieser Reaction wurde in der Hoffnung unternommen, das Kyanäthin in einfacher zusammengesetzte, kohlenstoffärmere Verbindungen zu zerlegen, aus deren Zusammensetzung vielleicht Schlüsse auf die chemische Constitution des Kyanäthins und seiner Abkömmlinge gezogen werden konnten.

Brom und Kyanäthin in saurer Lösung.

Die Wirkung des Broms auf eine saure Lösung des Kyanäthins äussert sich in verschiedener Weise: ein Theil des letzteren tauscht eins seiner Wasserstoffatome gegen Brom aus, geht also in Bromkyanäthin über. Ein anderer Theil des Kyanäthins wird unter gleichzeitiger Oxydation in einfacher zusammengesetzte Körper (Propionsäure, Ammoniak, wenig Kohlensäure u. a. m.) zerlegt.

Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmässig: 50 Grm Kyanäthin werden in dem 5—6fachen Gewicht stark verdünnter Schwefelsäure gelöst; zu dieser, in einem dickwandigen Kolben befindlichen Lösung fügt man Brom in kleinen Portionen und erwärmt das verschlossene Gefäss gelinde unter häufigem Umschütteln. Das Brom verschwindet, zuerst weniger langsam, als später; an Stelle desselben erscheint, jedoch in geringerer Menge, ein schweres, gelbliches, bromreiches Oel von stechendem Geruch. Nach Zusatz von etwa 90 Grm. Brom (beinahe 2 Mol. auf 1 Mol. Kyanäthin) wird von letzterem nichts mehr aufgenommen. Man entfernt das noch vorhandene Brom durch Schütteln der kühlen Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure und extrahirt sodann mit Aether das schon erwähnte Oel (s. weiter unten).

Die wässrige, stark saure Lösung enthält als Produkte des zersetzten Kyanäthins Propionsäure, Ammoniak, ferner

Monobromkyanäthin; ein wenig Kyanäthin entzieht sich stets der Reaction. Uebersättigt man die Lösung mit Soda und erhitzt, so wurde reichlich Ammoniak frei. Durch Destilliren der sauren Flüssigkeit geht mit den Dämpfen wesentlich Propionsäure über; das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Destillat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, und das von diesem aufgenommene Salz in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt:

I. Fällung. 0,1028 Grm. hinterliessen, geglüht, 0,0614 Grm. Ag = 59,7 pCt. Ag.

II. Fällung. 0,1565 Grm. Salz gaben 0,0942 Grm. Ag = 60,15 pCt. Ag. Das propionsaure Silber enthält 59,7 pCt. Ag.

Die Entstehung von Ammoniak und Propionsäure aus Kyanäthin ist leicht mit der Annahme verständlich, dass das letztere sich wie das gleich zusammengesetzte Cyanäthyl verhalten hat, welches unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser obige Produkte liefert.

Monobromkyanäthin: $C_9H_{14}BrN_3$.

Nach genügendem Eindampfen der sauren (mittelst Aether von dem Oel befreiten) Flüssigkeit krystallisirt das bromwasserstoffsaure Salz des Monobromkyanäthins aus; das Filtrat desselben giebt beim Eindunsten noch mehr davon; letzteres Salz muss durch Umkrystallisiren von Verunreinigungen (schwefelsaurem Ammoniak etc.) befreit werden. In den Mutterlaugen ist vorwiegend schwefelsaures Ammon nebst wenig Kyanäthinsalz enthalten.

Das bromwasserstoffsaure Bromkyanäthin:

$$C_9H_{14}BrN_3.HBr$$

wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen, anscheinend rhombischen Prismen gewonnen; es löst sich ziemlich schwer in Wasser.

0,7109 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben, in verdünnter salpetersaurer Lösung mit Silbersalpeter kalt gefällt, 0,3992 Grm. AgBr + 0,0088 Grm. Ag = 0,1765 Grm. Br = 24,8 Grm. Br, berechn. 24,62.

Zur Bestimmung des gesammten Broms wurden 0,431 Grm. des Salzes in schwefelsaurer Lösung mit Zink digerirt, das Filtrat sodann nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure mit Silberlösung gefällt: man erhielt 0,4922 Grm. AgBr + 0,001 Grm. Ag = 0,2102 Grm. Br = 48,73 pCt. Das Salz enthält 2 At. Brom = 49,2 pCt.

Das Bromkyanäthin wird durch Fällen des obigen Salzes in wässriger Lösung mit Ammoniak (oder Natronlauge) als Krystallbrei abgeschieden; unter dem Mikroskop erscheint es als Haufwerk kleiner Nadeln; bei langsamer Abscheidung aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, bildet es grosse Prismen. Aus Alkohol, von welchem es ziemlich reichlich aufgenommen wird, schiesst dasselbe in schönen, dem Kyanäthin ähnlichen Krystallen an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 152°—153°. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Bromkyanäthins diente eine Bestimmung seines Stickstoffgehaltes:

0,1326 Grm. lieferten 19,8 Ccm. N bei 21° und 755 Mm. Druck = 0,0224 Grm. N = 17,0 pCt., berechnet 17,25 pCt.

Dass durch Einwirkung überschüssigen Broms auf Kyanäthin nur 1 At. Wasserstoff der Substitution unterliegt, ist bemerkenswerth. Das eingetretene Bromatom lässt sich leicht eliminiren, durch andere Atome und zusammengesetzte Radicale ersetzen. Herr stud. Riess hat die nähere Untersuchung des Bromkyanäthins auf meine Veranlassung unternommen und wird die Einwirkung von Ammoniak, alkoholischem Kali, Salzsäure etc. auf dasselbe studiren.

Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) entzieht dem Bromkyanäthin das Brom[1]) und erzeugt quantitativ Kyanäthin (von 189,5° Schmelzpunkt):

$$C_9H_{14}BrN_3 + H_2 = HBr + C_9H_{15}N_3.$$

Bromkyanäthin wird durch salpetrige Säure analog dem Kyanäthin (S. 342) zersetzt; man wendet die Lösung des ersteren in Eisessig an; mit dem Eintritt der salpetrigen Säure beginnt starke Entwicklung von Stickstoff; Brom wird nicht ausgeschieden. Das Produkt ist das Bromderivat der sogen. Oxybase:

$$C_9H_{14}BrN_3 + NOOH = N_2 + H_2O + C_9H_{13}BrN_2O.$$

Man gewinnt diese neue Base durch Fällen der zuvor mit Wasser versetzten und gekochten Lösung mittelst Ammoniak

[1]) Auf dies Verhalten des Bromkyanäthins gründet sich die Bestimmung des Broms in dem bromwasserstoffsauren Salz der Base (s. S. 356).

als Krystallbrei, welcher sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Weingeist löslich ist. Aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt die bromirte Oxybase in zarten, zusammengehäuften Nadeln; sie schmilzt bei 172°. Ihre Zusammensetzung ist durch folgende Analysen festgestellt:

0,2725 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten, verbrannt, 0,4405 Grm. CO_2 = 0,12014 Grm. C = 44,08 pCt. und 0,1394 Grm. H_2O = 0,0155 Grm. H = 5,67 pCt. H.

0,1865 Grm. gaben 19,0 Ccm. N bei 24° und 752 Mm. Druck, entsprechend 0,02107 Grm. N = 11,3 pCt.

0,3277 Grm. gaben, nach Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, durch salpetersaures Silber etc., 0,246 Grm. AgBr + 0,0012 Grm. Ag = 0,1057 Grm. Br = 32,3 pCt.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.		
C_9	108	44,08	44,08	—	—
H_{13}	13	5,31	5,67	—	—
N_2	28	11,40	—	11,3	—
Br	160	32,64	—	—	32,3
O	16	6,57	—	—	—
	325	100,00			

Die Brom-Oxybase löst sich, gleich der Oxybase: $C_9H_{14}N_2O$, in wässrigen Alkalien, resp. in Ammoniak leicht auf und wird daraus durch Kohlensäure wieder grösstentheils abgeschieden. Ihre Analogie mit der Oxybase zeigt sich ferner durch Bildung einer Silberverbindung, welche beim Vermischen einer schwach weingeistigen Lösung der bromirten Oxybase mit salpetersaurem Silber nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak als flockige Fällung abgeschieden wird. Dies in Wasser kaum lösliche Salz, ($C_9H_{12}BrN_2AgO$) ist wenig beständig.

Isoadipinsäure.

Das mittelst Aether der sauren Flüssigkeit entzogene bromreiche Oel (vergl. S. 355) ist ein Gemenge verschiedener Körper, von denen keiner für sich rein dargestellt werden konnte; nur aus dem Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf jenes lässt sich ein Rückschluss auf einen der Gemengtheile machen. — Das Oel zersetzt sich beim Destilliren, für sich oder mit Wasserdampf, vollständig. In

Kalilauge löst es sich unter Erwärmen; die gelbe Lösung enthält ausser Bromkalium das Salz einer Fettsäure (wahrscheinlich Propionsäure), das der Isoadipinsäure (s. u.), sowie einer stickstoffhaltigen Säure; beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich Ammoniak.

Vermischt man das Oel mit dem doppelten Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks, so erfolgt lebhafte Reaction; nach längerem Stehen sind schöne Krystalle abgeschieden, welche, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, sich als das Amid einer Butylendicarbonsäure: $C_4H_8\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ erwiesen. Ob man aus dieser Entstehungsweise des Amids schliessen darf, dass in jenem Oel das Bromid derselben Säure enthalten ist, bleibt vorerst dahingestellt. Aus 30 Grm. Kyanäthin gewinnt man circa 2—3 Grm. Amid.

Das Amid krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, meist pyramidal zugespitzten Prismen, welche selbst bei 260° noch nicht schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Aether ist es sehr wenig löslich. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

0,1775 Grm. (bei 110° getrockn. Subst.) gaben 0,3257 Grm. CO_2 = 0,08883 Grm. C = 50,04 pCt., und 0,1348 Grm. H_2O = 0,015 Grm. H = 8,43 pCt.

0,2266 Grm. gaben 0,419 Grm. CO_2 = 0,1141 Grm. C = 50,2 pCt. und 0,1716 Grm. H_2O = 0,01907 Grm. H = 8,4 pCt.

0,1993 Grm. lieferten 0,3688 Grm. = 0,10054 Grm. C = 50,4 pCt. und 0,1539 Grm. H_2O = 0,0171 Grm. H = 8,6 pCt.

0,1433 Grm. gaben 24,2 Ccm. N bei 16° und 758 Mm. Druck, entsprechend 0,02814 Grm. N = 19,6 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel: C_3H_6NO, welche aber zu verdoppeln ist:

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
C_6	72	50,00	50,04	50,2	50,4	—
H_{12}	12	8,35	8,43	8,4	8,6	—
N_2	28	19,50	—	—	—	19,6
O_2	32	22,15	—	—	—	—
	144	100,00				

Dass der gesammte Stickstoff des Amids durch Erwärmen desselben mit Salzsäure als Ammoniak austritt, ergiebt sich aus folgendem Versuch:

0,1536 Grm. Amid, mit Salzsäure und Platinchlorid eingedampft, lieferten nach Entfernung des überschüssigen Platinchlorids mit Aether-Alkohol etc. 0,2097 Grm. Pt, entsprechend 0,0299 Grm. N = 19,5 pCt. N, wie berechnet.

Die dem Amid correspondirende Butylendicarbonsäure (Isoadipinsäure): $C_4H_8\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ gewinnt man leicht durch Zersetzung desselben mit kochender, mässig verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure). Nach dem Erkalten der Lösung ist ein Theil der Säure in deutlichen Krystallen abgeschieden, welche, abgesaugt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Der stark schwefelsauren Lösung entzieht man durch Aether den Rest der Butylendicarbonsäure. Diese, der Adipinsäure isomere Verbindung krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist (1 Thl. in 97 Thln. Wasser von 22°), in an einander gereihten Prismen, welche, aus concentrirter heisser Lösung abgeschieden, kugelige Aggregate bilden; sie schmelzen gegen 192° und sublimiren schon oberhalb 100° in dünnen, meist zu Büscheln vereinten Prismen, unter gleichzeitiger Entwicklung eines scharfen, charakteristischen Geruchs. Beim Schmelzen geht die Säure theilweise in ihr Anhydrid über. Die geschmolzen gewesene Substanz beginnt schon gegen 151° sich zu verflüssigen; die letzten Partien derselben schmelzen erst gegen 190°. Alkohol und Aether lösen die Säure leicht. Ihre Zusammensetzung ist durch folgende Analysen festgestellt:

0,3967 Grm. (bei 105° getrockn. Subst.) lieferten 0,7168 Grm. CO_2 = 0,1955 Grm C = 49,28 pCt. und 0,243 Grm. H_2O = 0,027 Grm. H = 6,9 pCt. H.

0,2801 Grm. gaben 0,5068 Grm. CO_2 = 0,1381 Grm. C = 49,33 pCt. und 0,1741 Grm. H_2O = 0,01934 = 6,91 pCt.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
C_6	72	49,31	49,28	49,33
H_{10}	10	6,84	6,9	6,91
O_4	64	43,85	—	—
	146	100,00		

Die analytischen Resultate schliessen die Möglichkeit nicht aus, dass die Verbindung eine dreibasische Säure mit 9 At. Kohlenstoff sei: $C_9H_{14}O_6 = C_6H_{11}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$, deren Entstehung aus dem Kyanäthin wohl denkbar ist (eine solche Säure enthält 49,54 pCt. C und 6,42 pCt. H).

Die Zusammensetzung des sauren Ammonsalzes der neuen Säure: $C_4H_8\begin{cases}COONH_4\\COOH\end{cases}$ liefert indess den Beweis, dass letztere Annahme nicht haltbar, und dass die Verbindung wirklich eine Butylendicarbonsäure ist. Dieses Salz bildet sich durch Eindampfen der ammoniakalischen Säurelösung; es scheidet sich in schief rhombischen Prismen oder an einander gereihten Blättchen aus, reagirt sauer. Auf 130°—140° erhitzt, giebt es langsam Ammoniak aus.

0,2588 Grm. des bei 90° getrockn. Salzes gaben 0,4184 Grm. CO_2 = 0,1141 Grm. C = 44,06 pCt. und 0,191 Grm. H_2O = 0,02122 Grm. H = 8,2 pCt.

0,2665 Grm. lieferten 20,0 Ccm. N bei 20,5° und 757 Mm. Druck, entsprechend 0,02278 Grm. N = 8,54 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.	
C_6	72	44,17	44,06	—
H_{13}	13	8,00	8,20	—
N	14	8,59	—	8,54
O_4	64	39,24	—	—
	163	100,00		

Die wässrige Lösung dieses sauren Ammonsalzes giebt mit vielen Metallsalzen Fällungen: mit Eisenchlorid einen röthlich-weissen, mit Silbersalpeter einen schweren weissen, mit Kupfersalzen einen schön grünen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt in der verdünnten Lösung des Ammonsalzes zunächst keine Fällung, durch Reiben mit dem Glasstabe erscheint aber das Bleisalz in Gestalt kurzer, meist gekreuzter Prismen (oder Täfelchen). Quecksilberchlorid, Chlor-Barium und -Calcium bringen keine Niederschläge hervor.

Das Silber-, Kupfer- und das Bleisalz sind neu-

trale Verbindungen. — Das erstere, in Wasser sehr wenig löslich, undeutlich krystallinisch, hat die Zusammensetzung: $C_4H_8\begin{cases}COOAg\\COOAg\end{cases}$:

0,3966 Grm. (bei 110° getrockn. Subst.) gaben 0,2925 Grm. CO_2 = 0,07977 Grm. C = 20,09 pCt. und 0,0843 Grm. H_2O = 0,00936 Grm. H = 2,37 pCt.

0,1872 Grm. lieferten, geglüht, 0,1117 Grm. Ag = 59,75 pCt. Ag.

	Berechnet.	Gefunden.
C	20,00	20,09
H	2,22	2,37
Ag	60,00	59,75

Das in Wasser unlösliche Kupfersalz hat die Zusammensetzung: $C_4H_8\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Cu$.

0,1432 Grm. lieferten 0,054 Grm. CuO = 0,04312 Grm. Cu = 30,2 pCt. Cu, berechn. 30,55 pCt.

Das oben beschriebene Bleisalz verliert zwischen 100° und 140° kein Wasser, hält aber bei letzterer Temperatur noch $^1/_2$ Mol. Wasser fest:

0,2318 Grm. des Salzes gaben 0,1947 Grm. $PbSO_4$ = 0,1332 Grm. Pb = 57,4 pCt. 0,304 Grm. gaben 0,224 Grm. CO_2 = 0,06108 Grm. C = 20,08 pCt. und 0,076 Grm. H_2O = 0,00844 Grm. H = 2,7 pCt. H. Das Salz: $C_4H_8\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Pb + {}^1/_2 H_2O$ enthält 57,43 pCt. Pb, 20,0 pCt. C und 2,5 pCt. H.

Die Isoadipinsäure wird durch schmelzendes Kali leicht zersetzt: unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff bildet sich vorwiegend kohlensaures, in sehr geringen Mengen vermuthlich propion- und essigsaures Kali. Die Entstehung von Propion- und Essigsäure wird durch folgende Beobachtungen wahrscheinlich gemacht: Das Destillat der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung lieferte, mit Silberoxyd gekocht und partiell zum Krystallisiren gebracht, Silbersalze von folgender Zusammensetzung:

I. Fraction. 0,0854 Grm. gaben, geglüht, 0,0535 Grm. Ag = 62,7 pCt.

II. Fraction. 0,0077 Grm. gaben 0,0049 Grm. Ag = 63,64 pCt. Ag.

Propionsaures Silber enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,66 pCt. Ag.

Die oben beschriebene Isoadipinsäure ist höchst wahr-

scheinlich Dimethylbernsteinsäure von der Zusammensetzung: $\begin{cases} CH(CH_3)COOH \\ CH(CH_3)COOH \end{cases}$, also β-Butylendicarbonsäure. Diese Verbindung ist vor Kurzem von Otto und Beckurts aus der α-Dichlorpropionsäure, resp. Pyrocinchonsäure, dargestellt; die ausführliche Beschreibung derselben steht in Aussicht. Der Vergleich dieser Säure, von welcher Herr Prof. Otto eine Probe mir freundlichst übersandt hat, mit der meinigen ergab Folgendes: Nach dem Schmelzpunkt, sowie nach ihrem Verhalten beim Erhitzen (Krystallform des Sublimats, Geruch) zu urtheilen, ist diese Säure mit der aus Kyanäthin dargestellten Isoadipinsäure identisch. Auch das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz beider lassen keinen Unterschied erkennen. Endlich stimmen beide hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser überein: 1 Thl. der Otto'schen Säure bedarf 94, 1 Thl. der aus Kyanäthin hervorgegangenen 97 Thle. Wasser (von 22°). Demnach ist die Identität beider kaum zu bezweifeln.[1])

Verhalten der Oxybase gegen Brom und Kalihydrat.

Die zum Kyanäthin in naher Beziehung stehende Oxybase verhält sich gegen Brom jenem ähnlich. Das nämliche Oel wird gebildet, und in der sauren Lösung findet sich Propionsäure nebst Ammoniak (wahrscheinlich auch die Brom-Oxybase S. 357).

Die Einwirkung von Brom auf die alkalische Lösung

---

[1]) Der Grund der erheblichen Verschiedenheit zwischen obiger Dimethylbernsteinsäure und der von Hardtmuth (Ann. Chem. Pharm. **192**, 142) unter demselben Namen beschriebenen Verbindung bleibt noch zu ermitteln.

Mit der Correctur dieses Bogens beschäftigt, lernte ich die Abhandlung von Weidel und Brix über Cinchon- und Pyrocinchonsäure (Wien. Mon. **3**, 603 ff.) kennen. Die darin gegebene Beschreibung der durch Reduction der Pyrocinchonsäure dargestellten Isoadipinsäure lässt erkennen, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen dieser und meiner Säure vorhanden ist. — Auch Roser (Ber. Berl. chem. Ges **15**, 2012) hat, wie ich jetzt erfahre, dieselbe Säure aus Pyrocinchonsäure bereitet, aber nur oberflächlich beschrieben.

der Oxybase verläuft anders: man gewinnt eine farblose, eigenthümlich süsslich riechende Lösung, welche, für sich destillirt, ausser Ammoniak einen, Chromsäure reducirenden Körper übergehen lässt. Das mit Schwefelsäure und Chromsäure versetzte Destillat entwickelt beim Erhitzen deutlich den Geruch nach Aldehyd; die daraus übergetriebene saure Flüssigkeit liefert, mit Silberoxyd gekocht und fractionirt krystallisirt, die Salze von Propion- und von Essigsäure:

I. Fraction: 0,2843 Grm. Salz gaben 0,1716 Grm. Ag = 60,4 pCt.
II. „ 0,1487 „ „ „ 0,0934 „ „ = 62,7 „
III. „ 0,0878 „ „ „ 0,0558 „ „ = 63,4 „

Propionsaures Silber enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,66 pCt. Ag.

Ob der aus der alkalischen Flüssigkeit abdestillirte Körper, welcher durch Oxydation Propion- und Essigsäure geliefert hat, ein Gemenge von Propyl- und Aethylalkohol oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung ist, bleibt vorläufig dahingestellt. Ich beabsichtige, die Reaction näher zu untersuchen.

Schmelzendes Kali zersetzt die Oxybase bei genügend hoher Temperatur vollständig; unter Aufschäumen entweicht Ammoniak; als weitere Produkte enthält die Schmelze die Salze der Propion- und Essigsäure, sowie Cyankalium Propionsäure wiegt vor; die Menge des Cyankaliums aber ist nicht gering (der Stickstoff desselben macht bis 15 pCt. von dem der Base aus). Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Produkts wurde nach gelindem Erwärmen destillirt, die übergetriebene Flüssigkeit mit Silberoxyd gekocht und dann zum fractionirten Krystallisiren gebracht:

I. Fraction: 0,4719 Grm. gaben 0,2813 Grm. Ag = 59,6 pCt.
II. „ 0,1002 „ „ 0,0601 „ „ = 60,0 „
III. „ 0,2974 „ „ 0,1791 „ „ = 60,2 „
IV. „ 0,1524 „ „ 0,0928 „ „ = 60,9 „
V. „ 0,0600 „ „ 0,0378 „ „ = 63,1 „

Propionsaures Ag enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,67 pCt. Ag.

Schlüsse aus dieser Reaction auf die Constitution der Oxybase zu ziehen, wäre höchst gewagt.

Die folgenden allgemeinen Bemerkungen mögen am Schlusse dieser zweiten Abhandlung Platz finden.

Die früher ausgesprochene Ansicht, im Kyanäthin fungire ein Atom Stickstoff, mit 2 At. Wasserstoff verbunden, als Amid, ist durch weitere Versuche kräftig unterstützt und kann aufrecht erhalten werden.

Ein zweites Stickstoffatom des Kyanäthins (und somit auch eins der Abkömmlinge des letzteren, welche noch 2 At. Stickstoff enthalten) fungirt wahrscheinlich in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff als Imid, wie aus dem Verhalten der zum Kyanäthin in nächster Beziehung stehenden Oxybase gegen die Jodalkyle geschlossen worden ist (vergl. S. 352 ff.). — Dieser Auffassung geben nachstehende Formeln des Kyanäthins und der Oxybase symbolischen Ausdruck:

$\underbrace{C_9H_{12}N(NH)(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}}$ $\underbrace{C_9H_{12}N(NH)OH}_{\text{Oxybase.}}$

Sehr merkwürdig ist die Erfahrung, dass Kyanäthin sowohl, wie die Oxybase sich nur mit einem Mol. Jodmethyl oder Jodäthyl verbinden. Beide darum den tertiären Basen anzureihen, scheint nicht zulässig, weil ihre mit den Jodalkylen entstehenden Verbindungen mit Silberoxyd oder Alkalien nicht die Oxydhydrate von Ammoniumbasen, sondern die alkylirten Basen (Methylkyanäthin, Methyl-Oxybase etc.) liefern. Die letzteren sind nicht im Stande, noch ein Mol. Jodalkyl aufzunehmen.

Diese Beobachtungen lehren, dass es unthunlich ist, die von A. W. Hofmann aufgestellten, für die meisten Derivate des Ammoniaks geltenden Regeln bezüglich der Bildung von Ammoniumbasen auf alle stickstoffhaltigen Basen auszudehnen.

Wenn nach obigen Bemerkungen die Function zweier Stickstoffatome des Kyanäthins einigermaassen aufgeklärt ist, so verspricht die nähere Zusammensetzung der aus dem letzteren hervorgehenden Butylendicarbonsäure weiteren Anhalt zur Erkenntniss der Function eines Theiles der Kohlen- und Wasserstoffatome zu geben. Da diese Säure als Dimethylbernsteinsäure: $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3),COOH\\CH(CH_3),COOH\end{matrix}\right.$ betrachtet werden darf, so steht zu vermuthen, dass schon das Kyanäthin den Atomcomplex:

$\begin{matrix} CH(CH_3)C \\ CH(CH_3)C \end{matrix}$ enthält. Bei der Polymerisirung des Cyanäthyls, $CH_2(CH_3)CN$, zu Kyanäthin bleibt wahrscheinlich das Methyl des ersteren intact; der typische Wasserstoff dagegen tritt zum Theil mit dem Stickstoff des Cyans zusammen, Amid resp. Imid bildend:

$$\underbrace{C_9H_{15}N_3}_{\text{Kyanäthin}} = C_6H_3(CH_3)_3N(NH)(NH_2).$$

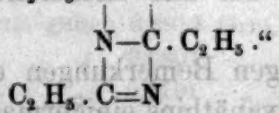
So verlockend es ist, diese Andeutungen über die muthmaassliche Constitution des Kyanäthins weiter auszuführen, so nehme ich doch davon Abstand, bis ich durch fortgesetzte, eingehende Untersuchungen mehr Anhaltspunkte für Beurtheilung dieser Frage gewonnen haben werde.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen geht soviel zur Genüge hervor, dass der Seitens der Strukturtheorie[1]) gemachte Versuch, diese Frage mit einigen Federstrichen zu lösen, vollständig verunglückt ist. Die Leichtigkeit, mit der man die Zusammensetzungsweise der polymeren Cyanverbindungen durch Formelbilder erschlossen zu haben vermeint, steht in denkbar schärfstem Gegensatze zu den Schwierigkeiten, welche sich der exacten Lösung dieser Frage entgegenstellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im October 1882.

---

[1]) Man vergleiche Wislicenus' kurzes Lehrb. d. organ. Chem. S. 517, wo vom Kyanäthin gesagt ist: „Seine Constitution ist noch nicht festgestellt, doch erscheint es seiner Entstehung nach als Triäthyltricyanür:



Diese Formel, welche an Symmetrie nichts zu wünschen übrig lässt, ist nach einem, von Wislicenus (Lehrb. S. 94) gegebenen Recept zur Formulirung der Tricyanverbindungen angefertigt. — Man vergleiche ferner die neuerdings von Radziszewski (Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1494) aufgestellte Structurformel des Kyanphenins.

Durch solche erdachte Formeln kommt man der Erkenntniss der näheren Zusammensetzung dieser und ähnlicher Verbindungen nicht näher.

Ueber Trimethylen;

von

August Freund.[1])

Es ist allgemein bekannt, von welchem Einflusse die Erkenntniss von Isomerien auf die Entwicklung unserer gegenwärtigen Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen gewesen ist. Wenn demnach isomere Körper im Allgemeinen ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse für sich in Anspruch nehmen, so ist leicht zu begreifen, dass solche von verhältnissmässig kleinem Moleculargewicht dies noch im höheren Grade thun müssen, weil dieselben einen leichteren Einblick in ihre innere Zusammensetzung gestatten.

Aus diesem Grunde ist denn auch unter Anderem die Darstellung eines isomeren Propylens mehrfach angestrebt worden, und wiewohl bei Weitem nicht alle Wege eingeschlagen wurden, welche zu dessen Auffindung führen konnten, so ist doch auf Grundlage einiger misslungener Versuche die etwas verfrühte Ansicht ausgesprochen worden, ein solches wäre überhaupt nicht existenzfähig, wenngleich die Kenntniss zweier isomerer Propylenbromüre die Existenzfähigkeit zweier Propylene mindestens als möglich erscheinen liess.

Unter den vielen Wegen, die zur Auffindung eines zweiten Propylens führen konnten, bot derjenige der Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür die grösste Aussicht auf Erfolg. Nun ist allerdings die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür von Reboul[2]) versucht worden, ohne demselben das erwünschte Resultat gebracht zu haben; demungeachtet war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, mittelst derselben Reaction unter modificirten Verhältnissen zum Ziele zu gelangen.

---

[1]) Vom Verf. aus den Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch. II. Abthlg., Juli-Heft, mitgetheilt.

[2]) Compt. rend. 78, 1775.

Bei der Darstellung von normalem Butylalkohol aus Glycerin nach Fitz's Angabe, glücklicher Weise in den Besitz ansehnlicher Mengen von Trimethylenalkohol gelangt, und somit in der Lage, mir leicht vollständig reines Trimethylenbromür beschaffen zu können, glaubte ich die Gelegenheit, die erwähnte Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür einem erneuten Studium unterziehen zu können, nicht ausser Acht lassen zu dürfen. Gleich beim ersten Versuch überzeugte ich mich, dass das Trimethylenbromür schon bei gewöhnlichem Luftdrucke leicht durch Natrium zerlegt wird, so dass ich nicht begreifen kann, warum Reboul die Einwirkung in geschlossenen Röhren vornahm.

Zu meinen Versuchen diente reines, bei 164,5°—165,5° siedendes, aus Trimethylenalkohol mittelst Bromwasserstoff dargestelltes Bromür.[1]) Die Einwirkung des Natriums auf das Bromür geschieht am besten in einem Kölbchen von circa 100 Ccm. Inhalt, an dessen etwa 10 Cm. langen Hals ein schief nach aufwärts gerichtetes, mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenes Rohr angeschmolzen ist. In dem oberen Ende des Kühlers ist ein kleiner, mit wenig Alkohol gefüllter Kugelwaschapparat befestigt, aus welchem das Gas in ein Gasometer geleitet wird. Nachdem zu dem Bromür einige Stückchen Natrium (etwa 0,5 Grm.) gebracht worden, wird das Kölbchen mit einem Stöpsel geschlossen, und hierauf nahe zum Siedepunkte des Bromürs erhitzt.

Alsbald beginnt eine energische Gasentwicklung, und ist es nöthig, zur Mässigung derselben die Lampe zu entfernen, und das Kölbchen erst dann wieder zu erwärmen, wenn die Gasentwicklung aufzuhören beginnt. Ist eine Portion Natrium in Bromnatrium verwandelt worden, so wird eine neue Quantität zugesetzt, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Kölbchens in Folge des entstandenen Bromnatriums teigig geworden ist.[2])

[1]) Monatshefte f. Chem. 1881, S. 639.

[2]) Dies findet statt, nachdem auf 140 Grm. Trimethylenbromür etwa 5 Grm. Natrium eingewirkt haben.

Es ist gut, während der Reaction, durch entsprechendes Bewegen des Kölbchens dafür zu sorgen, dass das Natrium mit dem Bromür in Berührung bleibe, was namentlich dann durchaus nöthig ist, wenn der Inhalt des Kölbchens teigig zu werden beginnt, da dann das Natrium im Bromnatrium eingehüllt und leicht ausser Contact mit dem Trimethylenbromür gesetzt wird. Ist der Inhalt des Kölbchens derart teigig geworden, dass das zugesetzte Natrium nicht mehr einwirken kann, so wird noch eine kurze Zeit erwärmt, dann erkalten gelassen, und, nachdem die Communication zwischen Gasometer und Kölbchen abgesperrt worden, dieses letztere entleert und von Neuem beschickt.[1]) Dazu kann entweder frisches Trimethylenbromür, oder dasjenige verwendet werden, welches man aus dem Produkt durch Absaugen mittelst einer Pumpe zurückgewinnen kann.[2])

Das in der angeführten Weise gewonnene Gas ist mit leuchtender Flamme brennbar und besitzt einen, dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch.

Verhalten des Gases gegen Brom.

Zur Constatirung der chemischen Eigenschaften des Gases wurde es zunächst durch Brom geleitet. Hierzu bediente ich mich eines Kugel-Apparates, welcher aus einem unter einem Winkel von etwa 60° gebogenen Glasrohre gefertigt war, dessen längerer (etwa 30 Cm. langer) Schenkel in fünf kleinere und eine dem Ende des Schenkels zunächst liegende grössere, der kürzere hingegen in eine einzige grössere Kugel ausgeblasen war. Nachdem der Kugel-Apparat

---

[1]) Zur Constatirung, dass das in dieser Weise erhaltene Gas nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Propylen, genügt übrigens eine einzige Operation mit etwa 140 Grm. Trimethylenbromür, wobei etwa 2 Lit. Gas erhalten werden, welche, wie weiter unten beschrieben werden soll, 5 Grm. normales Propyljodür zu liefern fähig sind.

[2]) Aus der teigigen Reactionsmasse konnten bei meinen Versuchen gegen 85 pCt. Trimethylenbromür zurückgewonnen werden, und zwar durch blosses Absaugen etwa 65 pCt., durch Extrahiren des auf dem Filter bleibenden Bromnatriums mit Aether (oder durch Lösen im Wasser) weitere 20 pCt.

mit Brom beschickt worden, wurde demselben eine solche Lage gegeben, dass der kürzere, mit einer Kugel versehene Schenkel senkrecht zu stehen kam. Nun wurde durch den Apparat das Gas bei der senkrecht stehenden Kugel hinein in einen mit Wasser gefüllten zweiten Gasometer geleitet.

Das Verhalten des Gases gegen Brom ist ein auffallend verschiedenes von jenem des gewöhnlichen Propylens, mit welchem ein Controlversuch angestellt wurde. Während nämlich das gewöhnliche Propylen leicht und vollständig bis zum Entfärben des Broms absorbirt wird, was namentlich bei etwas rascherem Hindurchleiten von merklicher Wärmeentwicklung begleitet ist, wirkt das aus Trimethylenbromür erhaltene Gas auf Brom anscheinend gar nicht ein. Anfänglich wurde der Versuch in der Weise gemacht, dass in den Kugel-Apparat wenig Brom (2—3 Ccm.) kam, und nun das Gas durch das Brom hindurch langsam, Blase für Blase, in ein zweites Gasometer geleitet wurde. Nach einmaligem Hindurchleiten hatte sich das Volum des Gases nur wenig vermindert, und nach dem Entleeren des Broms in ein Fläschchen und Durchschütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron blieben nur wenige Tropfen einer schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit zurück. Auch das Einstellen des Absorptionsapparates in directes Sonnenlicht hatte kaum besseren Erfolg; und erst dann, nachdem in den Kugel-Apparat eine grössere Menge Brom gegeben und das Gas mehrere Male hindurchgeleitet wurde, konnte eine für die Untersuchung hinreichende Menge Bromür gewonnen werden, wiewohl auch da noch eine merkliche Menge Gas unabsorbirt blieb.[1])

Das durch Einwirkung des Gases auf Brom gebildete

---

[1]) Eine Verbrennung zeigte, dass das rückständige Gas Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthielt, wie vor dem Hindurchleiten durch Brom. Auf 100 Thle. C wurden nämlich 17,7 H gefunden — im frisch bereiteten Gase auf 100 Thle. C 18,1 H — für Propylen berechnen sich auf 100 C 16,66 H, für Propan auf 100 C 22,2 H. Die Vermuthung, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Trimethylenbromür allenfalls unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit Propan gebildet worden sei, fand sich demnach nicht bestätigt.

Bromür erwies sich hinsichtlich der Zusammensetzung und der sonstigen Eigenschaften als identisch mit Trimethylenbromür. Nach entsprechendem Reinigen und Trocknen der Destillation unterworfen, zeigte das Thermometer, nachdem kaum einige Tropfen herüberdestillirt waren, 165°, und innerhalb dieser Temperatur und 180° war alles überdestillirt. Bei wiederholter Destillation wog der unterhalb 165° überdestillirte Antheil 1,3 Grm., jener zwischen 165°—170° 18 Grm., zwischen 170°—180° 7,5 Grm.

Der zwischen 165° – 170° herübergegangene Antheil wurde für die Analyse und Bestimmung des specifischen Gewichts verwendet, welch letzteres = 1,978 bei 19° gegen Wasser von 4° gefunden wurde.

0,422 Grm. gaben 0,7784 Grm. AgBr, entsprechend 78,46 pCt. Br.

0,7402 Grm. gaben im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Silber, verbrannt, 0,4706 Grm. CO_2, und 0,1974 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
C	17,34	17,82
H	2,96	2,97
Br	78,46	79,19

Verhalten des Gases gegen Jodwasserstoff.

Liefert schon das Verhalten des aus Trimethylenbromür mittelst Natrium erhaltenen Propylens gegenüber Brom einen hinreichenden Beweis für die Nichtidentität desselben mit dem gewöhnlichen Propylen, so ist dies hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber Jodwasserstoff noch in weit höherem Grade der Fall.

Das Verhalten des Gases gegenüber Brom liess erwarten, dass dasselbe dem Jodwasserstoff gegenüber sich nun vollends reactionsunfähig erweisen werde. Der Versuch zeigte jedoch das Gegentheil, und lieferte einen Beweis mehr, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können. Es zeigte sich nämlich, dass das Trimethylen, wenn nicht leichter, so doch jedenfalls nicht schwerer von rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt wird, wie das gewöhnliche Propylen, mit welchem auch hier ein Controllversuch angestellt wurde.

Als Absorptionsapparat diente ein mit seitlich angeblasenem Rohr versehenes Kölbchen, in dessen Hals ein 20 Cm. langes, 2 Cm. breites, mit Glasperlen gefülltes und beiderseits eng ausgezogenes Rohr mittelst eines Korkes derart befestigt war, dass das untere Ende des Rohres bis nahe am Boden des Kölbchens mündete; das obere rechtwinkelig gebogene Ende des Rohrs war mit drei kleinen Kugelapparaten in Verbindung gesetzt, von denen der erste Wasser, der zweite 3—4 Ccm. Alkohol, der dritte wieder Wasser enthielt. Dieser Letztere stand mit einem mit Wasser gefüllten Gasometer in Verbindung. Nachdem in das Kölbchen eine entsprechende Menge (etwa 20 Ccm., höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure eingefüllt worden) wurde die seitliche Oeffnung des Kölbchens mit dem das Gas enthaltenden Gasometer in Verbindung gesetzt, nachdem noch zuvor ein kleines mit $CaCl_2$ gefülltes Trocken-Röhrchen dazwischen eingeschaltet worden. Durch den Druck des Gases wurde die Jodwasserstoffsäure in das mit Glasperlen gefüllte Rohr senkrecht in die Höhe getrieben, wodurch einerseits ein kleiner Druck im Apparate hergestellt, und andererseits dem Gase die Möglichkeit geboten wurde, mit der Jodwasserstoffsäure in möglichst innige Berührung zu treten.

Nachdem das Gas durch den Absorptionsapparat hindurch in den andern Gasometer getrieben worden, wurde die Lage der Gasometer gewechselt, worauf abermals das Gas aus einem Gasometer in den andern geleitet wurde.

Dies wurde so oft wiederholt, bis das aus dem Absorptionsapparat austretende Gas sich als nicht mehr brennbar erwies.[1]) Während der ganzen Operation, welche etwa ein achtmaliges Hindurchleiten des Gases durch den Ab-

[1]) Schon das ursprünglich zur Verwendung gebrachte Gas musste eine gewisse Quantität atmosphärischer Luft enthalten. Wollte man nämlich nicht viel an Gas verlieren, so musste gleich zu Anfang, ehe noch sämmtliche aus dem Apparat stammende Luft verdrängt war, das Gas in den Gasometer geleitet werden. Während der Absorption kam auch noch etwas Luft hinzu, welche selbstverständlich zurückbleiben musste.

sorptionsapparat forderte, wurde die Jodwasserstoffsäure zweimal durch frische ersetzt. Nach beendeter Einwirkung wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasser verdünnt, mit etwas schwefeliger Säure entfärbt und solange destillirt, bis noch Oeltropfen in die Vorlage übergingen. Bei der Destillation wurde zwischen Kölbchen und Kühler das mit Glasperlen gefüllte Rohr eingeschaltet, um das den Glasperlen adhärirende Jodür nicht zu verlieren. Aus dem mit Alkohol gefüllten Kugel-Apparate konnte durch Wasser ebenfalls eine kleine Menge Jodürs abgeschieden werden.

Im Ganzen erhielt ich bei Verarbeitung von etwa 4 Lit. Gases 10 Grm. an Jodür, welches fast vollständig, d. i. 8,5 Grm. zwischen 101,5°—103°[1]) beim Drucke von 736,5 Mm. herüberdestillirte (im Kölbchen blieben 0,8 Grm.) und bei 24° ein specifisches Gewicht = 1,7187 gegen Wasser von 4° besass.

0,4396 Grm. dieses Jodürs gaben 0,6064 Grm. AgJ, entsprechend 74,54 pCt. Jod. Die Rechnung verlangt für C_3H_7J 74,7 pCt. J.

Dass dieses Jodür normales Propyljodür ist, dafür spricht ausser dem Siedepunkte auch noch der Umstand, dass dasselbe die von V. Meyer entdeckte für primäre Alkohole charakteristische Nitrolsäure-Reaction in prägnantester Weise gab.

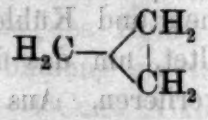
Es wäre somit ausser Zweifel gestellt, dass zwei Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C_3H_6 existenzfähig sind, und es handelt sich nur noch darum, welche Constitution denselben zuerkannt werden soll.

Bei der Leichtigkeit, man könnte sagen Leichtfertigkeit, mit welcher gegenwärtig über die Constitution höchst complicirter Verbindungen abgeurtheilt wird, sollte man meinen, dass bei so einfachen Körpern, wie dies die beiden Propylene sind, gar kein Zweifel darüber herrschen könne, welche Constitution jedem derselben zukomme.

Und in der That, unter Voraussetzung, dass dem ge-

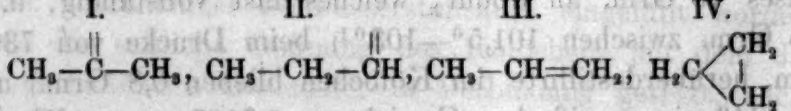
[1]) Bei einem Controlversuch in ähnlicher Weise aus gewöhnlichem Propylen dargestelltes Propyljodür destillirte vollständig zwischen 87° bis 92,5° herüber.

wöhnlichen Propylen die in der Formel: $CH_3-CH=CH_2$ zum Ausdruck gebrachte Constitution zukömmt, würde für das neue Propylen (einer zweiten Voraussetzung nach, nämlich dass in beiden Kohlenwasserstoffen vierwerthiger Kohlenstoff functionire) nur die Formel:



zulässig sein. Giebt man jedoch zu, dass eines der drei Kohlenstoffatome als zweiwerthig functionire, dann wären die Structur-Formeln:

I. II. III. IV.



möglich, und die Entscheidung, welche von ihnen dem gewöhnlichen, und welche dem neuen Propylen zuzuschreiben sei, ist dann weniger leicht.

Der Umstand, dass das gewöhnliche Propylen unter Anderen, nach Friedel und Ladenburg[1]), aus Methylchloracetol durch Einwirkung von Natrium entsteht, würde für die erste Formel sprechen, wonach dasselbe als zweifach methylirtes Methylen aufzufassen wäre. Damit stünde auch im vollständigen Einklange die Bildung von secundärem Propyljodür aus gewöhnlichen Propylen und HJ. Der Umstand hingegen, dass aus gewöhnlichem Propylen durch Vereinigung mit Chlor ein von dem Methylchloracetol verschiedenes Chlorür entsteht (und ebenso durch Vereinigung mit Brom ein von dem Methylbromacetol verschiedenes Bromür), so wie die Umwandelbarkeit des Propylenbromürs in Glycol und gewöhnliche Milchsäure, sprechen wiederum zu Gunsten der Formel III, mit welcher ebenso gut die Bildung von secundärem Propyljodür in Einklang gebracht werden kann, wenn man die Regel gelten lässt, dass bei Anlagerungen von HJ, das Jod an das mit der geringsten Menge Wasserstoffs verbundene Kohlenstoffatom trete.

[1]) Bull. soc. chem. [2] 8, 146, u. Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 47.

Ob in den beiden Propylenen überhaupt ein Kohlenstoffatom als zweiwerthig functionirend angenommen werden kann, darüber schien mir das Verhalten der beiden Propyljodüre gegenüber Kalihydrat Aufschluss geben zu können.

Die Lostrennung der Elemente des Jodwasserstoffs kann nämlich entweder in der Weise stattfinden, dass — wie dies allgemein angenommen wird — das Jodatom von einem, und das Wasserstoffatom von einem benachbarten Kohlenstoffatome entnommen wird, in welchem Falle aus beiden Jodüren ein und dasselbe Propylen entstehen müsste im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3-CH\,\boxed{H}-CH_2\,\boxed{J} = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

$$CH_3-CH\,\boxed{J}-CH_2\,\boxed{H} = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

oder aber, es könnte Jod und Wasserstoff von ein und demselben Kohlenstoffatome sich lostrennen, in welchem Falle zwei verschiedene Propylene entstehen müssten, wie aus den Gleichungen:

$$CH_3-CH_2-CH\,\boxed{HJ} = CH_3-CH_2-\overset{\|}{C}H+HJ$$

$$CH_3-C\,\boxed{HJ}-CH_3 = CH_3-\overset{\|}{C}-CH_3+HJ$$

zu ersehen ist.

Endlich wäre noch der Fall denkbar, dass die beiden Jodüre gegen Kalihydrat, hinsichtlich Abspaltung von Jodwasserstoff, sich verschieden verhalten, in welch letzterem Falle jedoch ebenfalls zwei verschiedene Propylene resultiren müssten nach den Gleichungen:

$$CH_3-CH_2-CH\,\boxed{HJ} = CH_3-\overset{\|}{C}H_2-CH+HJ$$

$$CH_3-CH\,\boxed{J}-CH_2\,\boxed{H} = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

oder

$$CH_3-CH\,\boxed{H}-CH_2\,\boxed{J} = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

$$CH_3-C\,\boxed{HJ}-CH_3 = CH_3-\overset{\|}{C}-CH_3+HJ$$

Hinsichtlich des Verhaltens der beiden Propyljodüre

gegenüber Kalihydrat fand ich zwar Angaben[1]), wonach zu schliessen wäre, das aus beiden ein und dasselbe, und zwar das gewöhnliche Propylen entsteht, demungeachtet hielt ich es nicht für überflüssig, mich hiervon persönlich zu überzeugen. Ich habe deshalb einerseits normales, aus Gährungspropylalkohol mittelst Jodwasserstoff dargestelltes Propyljodür, andererseits secundäres, aus (durch Reduction von reinem Aceton mittelst Natrium gewonnenem) Isopropylalkohol in gleicher Weise bereitetes Jodür auf Kalihydrat in wässriger und alkoholischer Lösung einwirken lassen. Im ersteren Falle fand weder beim primären noch beim secundären Jodür Einwirkung statt, in alkoholischer Lösung aber wurde, ebenso aus einem, wie auch dem andern Jodür ein und dasselbe Propylen, und zwar das gewöhnliche gewonnen, welches von Brom leicht und vollständig absorbirt wurde, und ein unter dem Drucke von 726 Mm. bei 140,5° — 141,5° siedendes Propylenbromür lieferte, dessen specifisches Gewicht = 1,9267 bei 19,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur) gefunden wurde.

Gegenüber diesem Verhalten der beiden Propyljodüre kann demnach kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass die für das gewöhnliche Propylen allgemein gebrauchte, von Erlenmeyer herrührende Formel: $CH_3CH = CH_2$ die richtige ist. Für das neue Propylen würde demnach nur zwischen den Formeln:

$$CH_3—CH_2—CH \quad \text{und} \quad H_2C\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$$

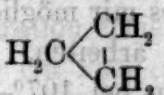
die Wahl zu treffen sein.

Gegen die erstere Formel spricht der Umstand, dass aus dem neuen Propylen durch Vereinigung mit Brom, Trimethylenbromür entsteht, über dessen Constitution gegenüber der Umwandlung desselben in Trimethylenalkohol und der Oxydirbarkeit dieses letzteren zu Aethylenmilchsäure,

---

[1]) Die eine bezüglich des Isopropyljodürs von Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. **139**, 228; die andere bezüglich des norm. Propyljodürs von Chancel, Ann. Chem. Pharm. **151**, 305.

sowie nach der Beobachtung, dass der Trimethylenalkohol in γ-Oxybuttersäure, wovon an einem anderen Orte die Rede sein soll, vermittelst einfacher Reactionen überführbar ist, kein Zweifel herrschen kann. Von einem nach der Formel: $CH_3—CH_2—CH$ constituirten Propylen wäre übrigens zu erwarten, dass es durch Vereinigung mit Chlor ein Chlorür von der Formel: $CH_3—CH_2—CHCl_2$, d. i. das bekannte Propylidenchlorür gäbe. Nun ist zwar allerdings das Gegentheil hiervon nicht experimentell bewiesen worden, — dem Verhalten des neuen Propylens gegenüber Brom, und der Ueberführbarkeit des dabei resultirenden Trimethylenbromürs in das bei 119,5° siedende Trimethylenchlorür nach, kann es jedoch kaum zweifelhaft sein, dass das neue Propylen sich mit Chlor nicht zu Propylidenchlorür, sondern zu dem entsprechenden Trimethylenchlorür verbinden werde. Es bliebe sonach für das neue Propylen, nur die Formel:



übrig, und der Name „Trimethylen" gerechtfertigt selbst für den Fall, dass man in demselben sogenannte freie Valenzen annehmen wollte, wofür aber dem Verhalten des Trimethylens nach vorläufig kein Grund vorhanden ist.

Schliesslich sei mir gestattet, Herrn Joseph Frühling, welcher so freundlich war, eine grössere Parthie Glyceringährungsrückstände auf Trimethylenalkohol aufzuarbeiten, und auch sonst bei der vorliegenden Untersuchung mir behülflich gewesen ist, hiermit meinen besten Dank auszusprechen.

Ueber Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids;

von

Dr. J. W. James.

Im Anschluss an meine vor drei Jahren über Aethylenchlorsulfocyanid mitgetheilten Versuche[1]) berichte ich im Folgenden über weitere, darauf bezügliche Beobachtungen.

Darstellung des Aethylenchlorbromids nach Maxwell Simpson.

Kurz nachdem es mir gelungen war, das Aethylenchlorsulfocyanid aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromid zu erhalten, schlug Maxwell Simpson eine andere Methode zur Darstellung der letzteren Verbindung vor, mit Hülfe deren (nach Vornahme einiger kleiner Abänderungen) es mir möglich war, bedeutend besser, schneller und leichter zu arbeiten. Vor allem ist die 70 pCt. betragende Ausbeute von bei 107°—108° siedendem, reinem Chlorbromid bemerkenswerth.

Da über diese vorzügliche Methode in den verschiedensten chemischen Journalen nur aus den „Proceedings of the Royal Society of London" kurz referirt worden ist, und da durch meine Beobachtung, nach welcher es möglich ist, in dem Aethylenchlorbromid das Brom allein durch ein zusammengesetztes negatives Radical zu ersetzen, die gemischten Haloïdderivate der Aethylenreihe ein neues Interesse gewonnen haben, so erlaube ich mir die Beschreibung der Methode in der Uebersetzung mitzutheilen:

Simpson sagt: „500 „grains" Brom (etwas mehr wie 32 Grm.) werden in 4 „Fluid ounces" einer Mischung von gleichem Volumen starker Salzsäure[2]) und Wasser gelöst (?). Die Lösung wird in einen Kolben mit langem Hals gebracht,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 351 ff.

[2]) Sowohl in der Originalabhandlung, als auch in den Referaten wird „Unterchlorige Säure" angegeben, was natürlich ein Druckfehler ist.

mit Eis umgeben und dann durch Wasser gereinigtes Chlor unter häufigem Schütteln so lange in dieselbe geleitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird. Auf diese Weise geht keine Spur von Brom verloren, noch wird während des Durchleitens des Chlors irgend ein festes Hydrat gebildet. Leitete ich darauf Aethylen in diese häufig durchgeschüttelte und mit kaltem Wasser umgebene Flüssigkeit, so erhielt ich eine grosse Menge eines Oels, welches von der sauren Lösung getrennt, mit Kalilauge gewaschen und dann destillirt wurde. Fast die ganze Menge ging zwischen 106° — 110° über, meistens zwischen 108°—110°."

Als ich zuerst diese Methode anwandte, um eine grosse Menge des Chlorbromids zu erhalten, brachte ich 500 Grm. Brom in einen passenden, mit Eis umgebenen Kolben mit 30 „Fluid ounces" Salzsäure und dem gleichen Volum Wasser zusammen und leitete nach der von Simpson angegebenen Weise Chlor und Aethylen in die Flüssigkeit. Nach Vollendung der Operation erhielt ich eine grosse Menge eines Oeles, von welchem ein Theil nach dem Waschen und Trocknen von 109°—112° überging; ein grösserer Theil jedoch von 112°—115° siedete. Die Ausbeute von reinem und unreinem Oel betrug zusammen kaum über 50 pCt., während nur wenige Gramm bei 106°—108° destillirten, dem Siedepunkt des nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromids. Hierauf liess ich auf das von 109°—112° siedende Product Schwefelcyankalium in der unten beschriebenen Weise einwirken und erhielt dadurch nur eine geringe Menge von Aethylenchlorsulfocyanid, in grösster Menge aber das Disulfocyanid $C_2H_4(SCN)_2$. Das bei 112° bis 115° destillirende Oel lieferte nur Spuren oder gar kein Chlorsulfocyanid und in grösster Menge das Disulfocyanid, von dem ersteres nicht getrennt werden konnte. Trotz der obigen Thatsache konnte ich nicht glauben, dass dieses nur ca. 4° höher, als jenes früher angewandte Chlorbromid, siedende Product einen so bedeutenden Einfluss auf die Bildung der in Frage kommenden Substanz haben sollte. Jedoch eine grosse Zahl von Versuchen, bei denen ich absoluten Alkohol zur Anwendung brachte, zeigte mir, dass dieses in

der That der Fall sei, weil das nach der Simpson'schen Methode in geringer Menge erhaltene und bei 107°—108° siedende Chlorbromid das Chlorsulfocyanid in ebenso grosser Menge, als das nach Lössner dargestellte, entstehen liess. Dieser letztere Versuch überzeugte mich, dass keine isomere Verbindung gebildet wird, sondern dass wahrscheinlich das höher siedende Chlorbromid Aethylendibromid beigemengt enthält. Die bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung des höher siedenden Aethylenchlorbromids gefundenen Zahlen, obgleich dieselben nicht sehr von den für C_2H_4ClBr berechneten abwichen, liessen dennoch vermuthen, dass dieses der Fall sei, da weniger Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde. Um diese Vermuthung zu bestätigen, liess ich auf 200 Grm. Aethylendibromid weniger als die berechnete Menge von Antimonpentachlorid (nur 130 Grm., ber. 159) einwirken, um so Aethylendibromid überschüssig zu haben. Ich erhielt ein Chlorbromid, welches höher als reines, nämlich von 109°—111° siedete, und aus welchem nur kleine Mengen von Aethylenchlorsulfocyanid dargestellt werden konnten.

Auch schien mir die Temperatur, bei der Chlor in die Flüssigkeit geleitet wird, einen Einfluss auf den Siedepunkt und die Ausbeute des Chlorbromids zu haben. In Folge dessen führte ich einen neuen Versuch aus und brachte 200 Grm. Brom mit 24 „Fluid ounces" Salzsäure und Wasser zu gleichen Volumen in einen Kolben zusammen, umgab diesen mit kleinen Stückchen Eis und liess ihn eine halbe Stunde stehen, ehe ich Chlor einleitete. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug dann 2°.

Unter häufigem Durchschütteln wurde jetzt erst mit dem Einleiten des Chlors begonnen, und diese Operation so lange fortgesetzt bis alles ungelöste Brom verschwunden und Sättigung eingetreten war. Das nach dem Einleiten von Aethylen gebildete Oel, welches sich zu Boden gesetzt hatte, wurde nach dem Waschen mit alkalischem Wasser getrocknet und destillirt. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Brom 140 Grm. des bei 107°—109° siedenden (also reinen) Aethylenchlorbromids erhalten. Andere Versuche haben eine noch grössere Ausbeute ergeben, aber nicht mehr als 70 pCt. der berechneten Menge. Die Quantität von Aethylenchlorsulfocyanid, welche aus dem so erhaltenen Product gewonnen wurde, war dieselbe wie die aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Chlorbromid, obgleich obige Verbindung etwas höher siedete.

Wendet man sehr viel fein gestossenes Eis an und lässt

den Kolben in demselben so lange stehen bis die Temperatur der Flüssigkeit fast bis 0° gesunken ist, ehe man Chlor einleitet, so wird es möglich, grössere Mengen von Brom, etwa 500 Grm., zur Anwendung zu bringen. Das so gebildete Aethylenchlorbromid destillirt zum grössten Theil bei 107°—109°; doch ist die Ausbeute eine kleinere; es scheint daher vortheilhafter, mit geringeren Mengen von Brom zu operiren. Als rathsam erwies es sich ferner, das Einleitungsrohr in das Brom eintauchen zu lassen, da letzteres dann viel schneller verschwindet.

Aus obigen Versuchen ist zu folgern, dass die Temperatur, bei der das Chlor eingeleitet wird, von grosser Wichtigkeit sowohl für eine gute Ausbeute, als auch für ein zur weiteren Verarbeitung brauchbares Product ist.

Verhalten des Aethylenchlorsulfocyanids.[1])

Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylenchlorsulfocyanid bei 100° unter Abscheidung von Chlorammonium ein; das in Lösung enthaltene Produkt ist ein unkrystallisirbarer, nicht unzersetzt destillirender Syrup.

Einwirkung von schwefligsaurem Natron auf Aethylenchlorsulfocyanid. Bildung von Sulfocyanäthylsulfonsäure $C_2H_4(SCN)$, SO_2OH.

Das Natriumsalz dieser neuen Säure wird mit mehr oder weniger Natriumchlorid und -sulfat vermischt erhalten durch Erwärmen des Aethylenchlorsulfocyanids mit einer wässrigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron auf dem Sandbade. Besser ist folgendes Verfahren:

20 Grm. Aethylenchlorsulfocyanid wurden in einen Stöpselcylinder mit einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung von 20 Grm. krystallisirtem schwefligsaurem Natron zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rosenroth und nimmt in kaum einer Stunde eine carminrothe Farbe an. Der Cylinder wurde nun unter häufigem Durchschütteln dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; während eines Zeitraums von einem Tage war alles Oel unter Bildung eines braunen amorphen Körpers verschwunden, den ich nicht näher untersucht habe. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde filtrirt, mit ausgeglühter Thierkohle geschüttelt und abermals filtrirt; sie war jetzt fast farblos geworden. Dann wurde dieselbe unter Hinzufügung von wenig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, um noch unzersetztes Natriumsulfit zu zerstören, in Wasser gelöst und ein

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 352.

Theil von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron durch Krystallisation entfernt.

Eine Analyse des Rückstandes zeigte zur Genüge, dass das Natriumsalz einer neuen Säure in demselben zu ca. 60 pCt. vorhanden war, dessen Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_2H_4ClSCN + Na_2SO_3 = C_2H_4SCNSO_3Na + NaCl.$$

Eine Tremung des gebildeten Salzes von den unorganischen Beimengungen durch Alkohol war nicht möglich, da ersteres in demselben unlöslich ist.

Die oben erwähnte Analyse des bei 100° getrockneten Rückstandes ergab NaCl, Na_2SO_4 und ein organisches Salz.

Der Mittelwerth von zwei Chlorbestimmungen lieferte 24,35 % NaCl, und von zwei Schwefelsäurebestimmungen 16,00 % Na_2SO_4; es berechnen sich daraus 40,35 % Verunreinigungen.

Eine Stickstoffbestimmung des unreinen Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,226 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Will-Varrentrapp'schen Methode 0,0745 Grm. Platin, entsprechend 0,01058 Grm. Stickstoff.

II. 0,3357 Grm. Substanz gaben, in derselben Weise behandelt, 0,1060 Grm. Platin, entsprechend 0,0150 Grm. Stickstoff.

Diese Werthe ergeben nach Abzug der zu 40,35 % gefundenen Verunreinigungen Zahlen, welche sehr nahe mit den berechneten Werthen des Stickstoffs in der Verbindung $C_2H_4SCNSO_3Na$ übereinstimmen.

0,226 — 0,0912 (= NaCl + Na_2SO_4) = 0,1348 Grm. reines Salz.
0,3357 — 0,1354 (= „ „ „) = 0,2003 „ „ „

Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}SO_3Na\\SCN\end{cases}$		Gefunden.	
		I.	II.
N	7,40 %	7,84	7,48

Die Salzmischung zieht an der Luft sehr stark Wasser an und verwandelt sich mit concentrirter Salpetersäure unter heftiger Einwirkung wahrscheinlich in ein saures Salz der Aethylendisulfonsäure: $C_2H_4\begin{cases}SO_3Na\\SO_3H\end{cases}$ um.

Salze der β-Chloräthylsulfonsäure.

Die Leichtigkeit, mit der die β-Chloräthylsulfonsäure aus dem Aethylenchlorsulfocyanid[1]) erhalten werden kann, veranlasste mich, einige ihrer Salze und das Chlorid darzustellen.

Die Salze gewinnt man durch Behandeln der β-Chloräthylsulfonsäure mit den kohlensauren Salzen der Metalle, resp. durch Zersetzung von β-chloräthylsulfonsaurem Baryt mit schwefelsauren Salzen.

Das Kalisalz krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in zarten, wasserfreien Nadeln. — Das Baryt-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 354.

salz: $(C_2H_4ClSO_2)_2O_2Ba + 2H_2O$ wurde früher (a. a. O. S. 354) beschrieben.

Das Strontiumsalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Sr + 2H_2O$, kann leicht dadurch hergestellt werden, dass man eine wässrige Lösung der Säure mit einem Ueberschuss von in Wasser suspendirtem Strontiumcarbonat versetzt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1896 Grm. des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,017 Grm. Wasser.
II. 0,2842 Grm. gaben nach dem Erhitzen bis zur Rothgluth und Behandeln mit Schwefelsäure 0,1252 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,0596 Grm. Strontium.

	Berechnet.	Gefunden.
Sr	21,29 %	21,00 %
$2H_2O$	8,76 „	8,96 „

Das Zinksalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Zn + 6H_2O$, krystallisirt in Blättchen und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in verdünntem Alkohol.

0,094 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,022 Grm. Wasser = 23,40 %, berechnet für $6H_2O$ 23,47 %.

Das Kupfersalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$, gewinnt man in schönen, viereckigen, blauen Tafeln des triklinen Systems, welche in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Von seinen vier Molekülen Krystallwasser gehen zwei unter Hellerwerden der Farbe bei 100° fort, die übrigen erst zwischen 120°—125°. Das Salz sieht dann weiss aus. Höher als 125° erleidet es geringe Zersetzung.

I. 0,338 Grm. Salz verloren bei 100° 0,032 Grm., und beim Erhitzen auf 125° betrug der Gesammtverlust 0,0575 Grm.
II. 0,3015 Grm. verloren bei 100° 0,0280 Grm. und bei 125° 0,048 Grm.

Berechnet	Gefunden	
$(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$.	bei 100°.	bei 125°.
$2H_2O$ 8,53 %; $4H_2O$ 17,06 %	I. 9,46	16,86
	II. 9,28	16,08

β-Chloräthylsulfonsäure-Chlorid, $C_2H_4ClSO_2Cl$, durch die Einwirkung der berechneten Menge von Fünffach-Chlorphosphor auf 50 Grm. chloräthylsulfonsaures Kali dargestellt und durch Destillation gereinigt, siedet bei 200° bis 203° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das in Aether gelöste Chlorid entsteht unter Abscheidung von Chlorammonium ein chlorfreies, stickstoff- und schwefelhaltiges Oel, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Da durch obige Reaction wider Erwarten nicht das Amid der Chloräthylsulfonsäure entsteht, so wurde der Versuch gemacht, aus Aethylsulfonsäurechlorid mittelst Ammoniak das Amid der Aethylsulfonsäure darzustellen, was ohne Schwierigkeit gelang. Dasselbe krystallisirt aus der ätherischen Lösung in langen glänzenden, bei 58° schmelzenden Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether.

0,4080 Grm. gaben 48 Ccm. Stickstoff bei 26° und 754 Mm. Barometerstand, entsprechend 12,86 %; das Amid enthält 12,84 % N.

Bristol, October 1882.

Vorläufige Mittheilung;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Veranlasst durch die im letzten Hefte der Berichte der Berl. chem. Ges. enthaltenen Notizen von Menschutkin und L. Meyer, Untersuchungen über die Bildung und Zerlegung der Amide, resp. Anilide betreffend, theile ich mit, dass ich seit einem halben Jahre mich mit ähnlichen Arbeiten über die Einwirkung von Säuren auf Amide, speciell Acetamid, beschäftige. Es bildet sich, wie bekannt, bei dieser Einwirkung Ammoniaksalz; die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Natur der Säure abhängig und steht in einer sehr einfachen Beziehung zu der Grösse, welche ich die relative Affinität genannt habe; sie ist nahezu proportional dem Quadrat derselben.

Die analytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaksalzes neben unzersetztem Amid besteht in der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron im Azotometer, durch welche das Amid keine Veränderung erleidet, während der Stickstoff des Ammoniaks momentan entwickelt wird.

Ich bin auf diesem Wege zu einer Messung von Affinitätsgrössen durch die entsprechenden Geschwindigkeiten gelangt, während die bisher benutzten Methoden chemisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeit Null voraussetzten. An die bisher fast ausschliesslich gepflegte chemische Statik schliessen sich hier in consequenter Entwickelung die Anfänge einer chemischen Dynamik an.

Die ausführliche Mittheilung meiner Versuchsergebnisse hoffe ich in kurzer Frist machen zu können.

Riga, October 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. Ernst Beckmann.

[Aus d. chem.-pharm. Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

I. Ueber die Aluminate des Bariums.

Durch die Beobachtung, dass im Gange der qualitativen Analyse zur Aufsuchung der Thonerde, statt der allgemein gebräuchlichen Natronlauge, mit Vortheil eine Lösung von Barythydrat (Barytwasser) dienen könne[1]), wurde ich veranlasst, von Neuem Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat anzustellen.

Alsbald fand sich, dass Thonerde mit Baryt krystallisirende Verbindungen bildet, welche, insbesondere wegen ihrer mittleren Löslichkeit, sich bequemer als andere Aluminate isoliren und handhaben lassen. Die gewonnenen Bariumaluminate luden zu einem eingehenden Studium um so mehr ein, als über diese und verwandte Substanzen nur ziemlich spärliche, vielfach unsichere Angaben vorlagen, und erwartet werden durfte, dass die Untersuchung der Bariumaluminate orientirenden Werth auch für spätere Bearbeitungen schwieriger zu behandelnder, weniger gut charakterisirter Aluminate haben würde.

Von diesen finden einige, besonders Thonerdenatron, in der Technik bereits weitgehende Verwendung; aber auch Bariumaluminat bürgert sich, wie es scheint, in der Färberei, Druckerei und Zuckerindustrie mehr und mehr ein.

Die über Bariumaluminat vorliegenden wenigen Mittheilungen stehen unter einander in keinem Zusammenhange; nirgend begegnet man einem Anlehnen an frühere Beobachtungen oder einer Berücksichtigung von anderer Seite erhaltener, abweichender Resultate. Eine kurze chronologische Zusammenstellung möge über die bezüglichen, bisherigen Veröffentlichungen unterrichten.

---

[1]) Näheres darüber in einer späteren Abhandlung.

Dass Thonerde und Baryt sich mit einander zu verbinden vermögen, ist zuerst im Jahre 1799 von Vauquelin[1]) beobachtet worden. Kochen von gefällter Thonerde mit Barytwasser lieferte Lösungen und Rückstände, welche Thonerde und Baryt enthielten.

Unverdorben[2]) will 1824 gefunden haben, dass Chlorbarium aus einer „neutralen" Lösung von Thonerdekali ein gallertartiges Pulver der Zusammensetzung Al_2O_3BaO, aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung aber die Verbindung Al_2O_32BaO fälle.

Durch Glühen von Thonerde mit kohlensaurem Baryt und Borsäure gewann Ebelmen[3]) 1848 vermeintlich einen krystallisirten Thonerdebaryt, erkannte aber 1851[4]) sein Product als reine Thonerde.

Nach einer 1859 von Tissier[5]) gemachten Angabe entsteht beim Vermischen der Lösung eines Barytsalzes mit einer Lösung von Thonerdenatron (von Unverdorben beobachtetes) unlösliches Bariumaluminat nicht.

In demselben Jahre sucht Beketoff[6]) für seine Beobachtung, dass bei der Zersetzung von Aluminium-Barium durch Wasser letzteres keine alkalische Reaction annehme, in der Entstehung von Thonerdebaryt eine Erklärung.

Mitscherlich[7]) findet 1861, dass geglühte Thonerde von weissglühendem Baryt mit Leichtigkeit aufgelöst werde und der resultirende Thonerdebaryt in Wasser etwas, in Salzsäure leicht löslich sei.

Wie Sainte-Claire-Deville[8]) 1862 vorläufig mittheilt, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Baryt auf gelöste schwefelsaure Thonerde, sowie beim Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Baryt mit Thonerde ein in ungefähr 10 Theilen Wasser löslicher, krystallisirbarer Thonerdebaryt von annähernd der Zusammensetzung $Al_2O_3BaO.4H_2O$.

Fast gleichzeitig gelingt es Gaudin[9]), in Wasser lösliches Bariumaluminat darzustellen, indem er Mischungen aus Thonerde und Chlorbarium oder aus Thonerde, schwefelsaurem Baryt und Kohle unter Ueberleiten von Wasserdampf glüht. Dabei findet er (in Uebereinstimmung mit Tissier), dass verdünnte Lösungen von Kali- und Natronaluminat durch lösliche Barytsalze nicht gefällt werden. Eine

---

[1]) Vauquelin, Ann. de chimie **29**, 270.

[2]) Unverdorben, Trommsdorff's neues Journal d. Pharm., **9.** Bd. 1. Stück, 280 u. Pogg. Ann. **7**, 323.

[3]) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **22**, 227.

[4]) Ebelmen, das. [3] **33**, 66.

[5]) Tissier, Compt. rend. **48**, 627.

[6]) Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376.

[7]) Mitscherlich, dies. Journ. **83**, 488.

[8]) Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54**, 327.

[9]) Gaudin, das. **54**, 687.

Gewinnung des löslichen Aluminates in reinem Zustande ist nicht versucht worden.

Im Nachfolgenden werde ich über meine Untersuchungen ausführlich berichten.[1])

I. Verhalten von Thonerdehydrat[2]), Chloraluminium, Aluminium gegen Barytlösung und von Aluminium-Barium gegen Wasser.

1. Einwirkung von Barytlösung auf frisch bereitetes Thonerdehydrat.

Vauquelin[3]) folgert aus Versuchen, welche übrigens mit nicht ganz reinen Materialien angestellt sein dürften, dass beim Zusammenbringen passender Mengen von gefälltem Thonerdehydrat und Baryt eine in Wasser unlösliche Verbindung entstehe, welche durch grössere Mengen Baryt in eine lösliche Substanz übergeführt werden könne.

Nach meinen Erfahrungen entsteht dagegen bei der Einwirkung von Barytwasser auf Thonerdehydrat, gleichviel ob jenes oder dieses im Ueberschuss vorhanden ist, zunächst nur lösliches Aluminat von annähernd der Zusammensetzung Al_2O_3 BaO. aq.

Erhitzt man aber die erstentstandene Lösung längere Zeit hindurch mit überschüssigem Thonerdehydrat, so wird

---

[1]) Bei der Analyse von Bariumaluminaten ist der Baryt aus schwach salzsaurer Lösung durch Schwefelsäure, die Thonerde aus dem Filtrate, in einer Platinschale, durch Ammon gefällt worden. Kohlensäure wurde gewöhnlich mit Salzsäure freigemacht, über Natronkalk geleitet und aus der Gewichtszunahme des letzteren ermittelt. Chlor, Brom und Jod kamen als Silberverbindungen zur Wägung.

[2]) In der Folge sind bezeichnet mit

a) Thonerdehydrat: die wasserhaltige bezw. gallertartige Thonerde,
b) wasserfreie Thonerde: die Substanz Al_2O_3,
c) Barythydrat: „ „ $BaO . 9H_2O$,
d) getrocknetes Barythydrat: die Substanz $BaO . H_2O$,
e) wasserfreier Baryt: „ „ BaO.

} s. weiter unten.

Wo die unbestimmteren Benennungen Baryt und Thonerde Anwendung gefunden haben, kann über deren Bedeutung kein Zweifel herrschen.

[3]) Vauquelin, Ann. de chimie **29**, 270.

nachträglich etwas unlösliches Aluminat gebildet. Dabei ändert sich das gegenseitige Verhältniss von Baryt und Thonerde in der Lösung; gleichzeitig mit dem Baryt scheidet sich nämlich auf je 1 Mol. desselben mehr als 1 Mol. Thonerde ab. Die dadurch in der Lösung stattfindende relative Anreicherung des Baryts kann durch das im Ueberschuss verwendete Thonerdehydrat nicht ganz verhindert werden, weil es in der Hitze seine Löslichkeit eingebüsst hat.

Schon bei längerem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird Thonerdehydrat schwerer löslich. Auf käufliches, stark wasserhaltiges Thonerdehydrat wirkt Barytlösung nur sehr langsam ein.

Behufs Gewinnung eines leichtlöslichen Thonerdehydrats wurde eine wässerige Lösung von 4,7 Grm. reinem Kalialaun mit 5 Grm., d. h. einer zur Ausfällung der Schwefelsäure etwas mehr als hinreichenden Menge, Chlorbarium versetzt und das vom schwefelsauren Baryt resultirende, auf 250 Ccm. gebrachte Filtrat in der Kälte zu überschüssiger, mit Wasser bis zu demselben Volumen verdünnter Ammonflüssigkeit gefügt, aus welcher zuvor die Kohlensäure durch etwas Chlorbarium beseitigt worden war. Das abgeschiedene Thonerdehydrat liess sich mit kaltem Wasser leicht vollkommen auswaschen.

1. [1]) Als dieses Präparat mit überschüssiger, kalter Barythydratlösung 1 = 15 (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 11,96 Mol. BaO) vermischt und sodann kurze Zeit hindurch erhitzt wurde, hinterblieb pulveriger, nur Spuren von Thonerde führender, kohlensaurer Baryt.

Der in Salzsäure unter Aufbrausen leicht lösliche Rückstand lieferte:

0,1078 Grm. $BaSO_4$ = 0,0708 Grm. (= 13,62 Mol.) BaO
und 0,0035 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die Lösung gab:

4,8987 Grm. $BaSO_4$ = 3,2167 Grm. (= 11,93 Mol.) BaO
und 0,1815 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die zur Bildung der erhaltenen beträchtlichen Menge kohlensauren Baryts erforderliche Kohlensäure ist durch das Thonerdehydrat zugeführt worden, welches dieselbe bei seiner Herstellung unter Mitwirkung des Ammons dem Waschwasser entzogen hat.

In Bestätigung des Gesagten wurden bei den Versuchen **2.** u. **3.** mit Thonerdehydrat, welches unter Verwendung ausgekochten und bei

[1]) Um auf die einzelnen Versuche und Präparate bequem verweisen zu können, sind dieselben durch fett gedruckte Zahlen numerirt. Für einen Versuch und das dabei erzielte Präparat gilt dieselbe Zahl.

Luftabschluss wieder erkalteten Wassers hergestellt war, nur sehr wenig Kohlensäure enthaltende Rückstände gewonnen. Die Bildung einer geringen Menge kohlensauren Baryts in Folge der Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure lässt sich beim Operiren mit alkalischen barythaltigen Flüssigkeiten schwer vermeiden.

2. Als auf annähernd die gleiche Menge Thonerdehydrat wie in Versuch **1**, unter den dort angegebenen Bedingungen, nur soviel Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 1,16 Mol. BaO) einwirkte, dass ein geringer Theil der Thonerde ungelöst blieb, ging aller Baryt, mit Ausnahme des durch atmosphärische Kohlensäure gefällten, in die Lösung über.

Der Rückstand lieferte:

0,0090 Grm. CO_2, äquivalent 0,0313 Grm. (= 1,03 Mol.) BaO,
0,0405 „ $BaSO_4$ = 0,0266 „ (= 0,87 „) „
und 0,0205 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die Lösung gab:

0,5272 Grm. $BaSO_4$ = 0,3462 Grm. (= 1,19 Mol.) BaO
und 0,1960 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

3. Abweichend vom vorigen Versuche, lieferte ein 120 Grm. betragendes Gemisch von viel Thonerdehydrat und einer wässerigen Lösung von wenig Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 0,46 Mol. BaO) nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade einen Rückstand, welcher auch nach möglichstem Auswaschen zwar nicht gerade viel, aber immerhin weit mehr Baryt enthielt, als davon durch atmosphärische Kohlensäure unlöslich gemacht sein konnte. Das Ungelöste hatte noch vollkommen das Aussehen von Thonerdegallerte. In der Lösung waren auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,88 Mol. BaO enthalten, gegenüber 1,19 Mol. BaO bei Versuch **2.**

Der Rückstand lieferte:

0,0048 Grm. CO_2, äquivalent 0,0167 Grm. (= 0,02 Mol.) BaO,
0,1632 „ $BaSO_4$ = 0,1072 „ (= 0,14 „) „
und 0,5220 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die Lösung gab:

0,4765 Grm. $BaSO_4$ = 0,3129 Grm. (= 1,88 Mol.) BaO
und 0,1120 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

2. Einwirkung von Barytlösung auf eine Lösung von Chloraluminium.

Den Ergebnissen obiger Versuche widerspricht die weitere Angabe Vauquelin's (a. a. O.), dass der durch Barythydrat in einer Lösung von Chloraluminium erzeugte, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Niederschlag vor der völligen Auflösung aus Thonerde und Baryt bestehe.

Wie sich indessen gezeigt hat, sind die beim Vermischen beliebiger Mengen von Chloraluminiumlösung und Barythydrat resultirenden Niederschläge immer fast reines Thonerdehydrat. Der Barytgehalt des letzteren ist so gering, dass er wohl als durch atmosphärische Kohlensäure veranlasst betrachtet werden darf. Wird Barytwasser in Chloraluminiumlösung oder auch umgekehrt letztere in ersteres eingetragen, so findet eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$Al_2Cl_6 + 3\,BaO + \text{Wasser} = Al_2O_3 + 3\,BaCl_2 + \text{Wasser}.$$

Kommt überschüssiger Baryt zur Verwendung, so löst ungefähr je 1 Molekül desselben 1 Mol. Thonerde auf.

Die Chloraluminiumlösungen wurden aus Lösungen von reinem Kalialaun durch Umsetzung mit einem geringen Ueberschusse von Chlorbarium dargestellt.

10 Grm. der Lösung a enthielten 0,0287 Grm. Al und 0,0410 Grm. Ba.
10 Ccm. „ „ b „ 0,0541 „ „ „ 0,0030 „ „

10 Ccm. des verwendeten Barytwassers α enthielten 0,2175 Grm. Ba.
10 „ „ „ „ β „ 0,2323 „ „

Nach dem Vermischen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, wurde mit heissem Wasser verdünnt. Zum Auswaschen der Niederschläge diente ebenfalls heisses Wasser.

4. 19,30 Ccm. Barytwasser α in 20,2490 Grm. Chloraluminiumlösung a eingetragen. Neutralitätspunkt mit Phenolphtalein nicht scharf erkennbar.

Der Niederschlag lieferte:

0,0041 Grm. (= 0,02 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0024 Grm. Ba
0,1051 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0561 „ Al.

Die Lösung gab:

0,8510 Grm. (= 75 Mol.) $BaSO_4$ = 0,5004 Grm. Ba
0,0050 „ (= 1 „) Al_2O_3 = 0,0027 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,5028 Grm.	0,5028 Grm. Ba
0,0588 „	0,0581 „ Al.

5. Umgekehrt wie vorhin 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b in 40 Ccm. Barytwasser β eingetragen, d. h. in die nach der Rechnung zur Neutralisation erforderliche Menge.

Der Niederschlag lieferte:	Die Lösung gab:
Spur $BaSO_4$	1,5870 Grm. $BaSO_4$ = 0,9331 Grm. Ba
0,2367 Grm. Al_2O_3 = 0,1264 Grm. Al.	Keine Al_2O_3.

Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,9359 Grm. Ba
0,1243 „ Al.

6. 50 Ccm., d. i. eine überschüssige Menge, Barytwasser β in 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0159 Grm. (= 0,08 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0093 Grm. Ba
0,0840 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0449 „ Al.
Die Lösung gab: 1,9747 Grm. $BaSO_4$ = 1,1611 Grm. Ba
0,1531 „ Al_2O_3 = 0,0818 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
1,1704 Grm.	1,1682 Grm. Ba
0,1267 „	0,1243 „ Al.

Die Lösung enthält auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,11 Mol. BaO.

7. Umgekehrt wie in Versuch **6**, 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 25,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0027 Grm. (= 0,09 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0016 Grm. Ba
0,0132 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0070 „ Al.
Die Lösung gab: 1,0882 Grm. $BaSO_4$ = 0,6398 Grm. Ba
0,0960 „ Al_2O_3 = 0,0513 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,6414 Grm.	0,6400 Grm. Ba
0,0583 „	0,0582 „ Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,95 Mol. BaO.

7a. Ebenso 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 22,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0060 Grm. (= 0,04 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0035 Grm. Ba
0,0663 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0354 „ Al.
Die Lösung gab: 0,9725 Grm. $BaSO_4$ = 0,5718 Grm. Ba
0,0432 „ Al_2O_3 = 0,0231 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,5753 Grm.	0,5748 Grm. Ba
0,0585 „	0,0582 „ Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,93 Mol. BaO.

3. Einwirkung von Barytlösung auf Aluminium.

Die mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat, insbesondere das S. 387 u. 388 erwähnte Auftreten von unlöslichem Thonerdebaryt liessen die Kenntniss des (meines Wissens bisher noch nicht besprochenen) Verhaltens von Barytlösung gegen Aluminium als wünschenswerth erscheinen. Da letzteres bekanntlich gegen Wasser sehr resistent ist, aber von gelösten alkalischen Erden leicht angegriffen wird, so ermöglicht die Verwendung von mässig überschüssigem Metall an Stelle des Thonerdehydrats eine directe Beobachtung der etwa beim Absättigen von Baryt mit Thonerde sich bildenden, schwer oder nicht löslichen Substanzen.

Natürlich dürfen Abscheidungen, welche bei diesbezüglichen Versuchen auftreten, nur dann ohne Weiteres als Producte der Reaction zwischen Thonerde und Baryt angesehen werden, wenn ganz reine Materialien zur Anwendung gekommen sind.

Reines Aluminium ist aber nicht leicht zu erlangen. Das mir zu Gebote stehende Metall war durch Silicium verunreinigt und musste zur Entstehung unlöslicher kieselsaurer Verbindungen Anlass geben.

Gleich hier sei bemerkt, dass Kieselsäure selbst aus relativ barytreichen Lösungen Thonerde fällt und andererseits auch bei Gegenwart überschüssiger Thonerde Baryt abscheidet. So erzeugt kieselsaures Natron in einem grossen Ueberschuss einer Lösung, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 2 Mol. BaO vorhanden sind, Niederschläge, welche ungefähr 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO auf je 2 Mol. SiO_2 enthalten.

8. Ein mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschener Niederschlag gab 0,0490 Grm. (= 1 Mol.) Al_2O_3; 0,1299 Grm. $BaSO_4$ = 0,0853 Grm. (= 1,17 Mol.) BaO und 0,0558 Grm. (= 1,96 Mol.) SiO_2.

Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur lässt sowohl Aluminium-Folie wie -Draht unverändert.

Uebergiesst man aber Aluminiumdraht mit Barytwasser, so beginnt alsbald die Auflösung unter Abscheidung von nicht näher untersuchten leichten, schwarzen Flitterchen. Die Flüssigkeit, welche auf den, überschüssig verwendeten, Draht anscheinend nicht mehr wirkt, greift Aluminiumfolie noch lebhaft an.

Wenn auf je 1 Mol. BaO 1 Mol. Al_2O_3 gelöst ist, so verschwindet zwar weiterhin zugefügte Folie noch langsam, jedoch scheidet sich dafür ein undeutlich krystallinisches, fast nur aus Thonerdehydrat bestehendes Pulver ab. Darin ist so wenig Baryt enthalten, dass eine Abscheidung von diesem auf die neben ihm vorhandene Kieselsäure (vgl. Versuch 8) und Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Verdünnte Salzsäure löst die Fällung naturgemäss nur schwierig und nicht vollkommen.

Die Flüssigkeit, worin der Niederschlag sich gebildet hat, enthält Thonerde und Baryt nach wie vor in demselben Verhältniss, 1 Mol. : 1 Mol., wie die Flüssigkeiten, welche durch Behandeln von überschüssigem Thonerdehydrat mit Barytlösung zunächst entstehen.

9. Eine Lösung von 0,8650 Grm. Barythydrat in 25 Grm. Wasser und 0,5 Grm. $^1/_2$ Mm. dicker Aluminiumdraht entwickelten nach zwölf Stunden kaum noch Wasserstoff. Als die jetzt hinzugefügte, stets im Ueberschuss erhaltene Aluminiumfolie weitere 24 Stunden eingewirkt hatte, wurde die Mischung filtrirt und der Rückstand mit gekochtem, bei Luftabschluss wieder erkaltetem Wasser, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, ausgewaschen.

Der Rückstand gab (Aluminiumdraht entfernt):

0,0103 Grm.		(= 0,08 Mol.)	CO_2
0,0206 „		(= 0,12 „)	SiO_2
0,0567 Grm. $BaSO_4$ =	0,0372 Grm.	(= 0,09 „)	BaO
und	0,2840 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.

Die Lösung erforderte:
zur Neutralisation 5,06 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3871 Grm. (= 1,05 Mol.) BaO,

lieferte:

0,5808 Grm. $BaSO_4$ =	0,3814 „	(= 1,03 „)	BaO
und	0,2488 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.

Gefunden: 0,4186 Grm. BaO = 0,8618 Grm. Barythydrat.
Angewendet: 0,8650 „ „

Einwirkung bei Siedhitze.

Siedendes Wasser verwandelt wohl Aluminiumfolie langsam in Thonerdehydrat, wirkt aber auf Aluminiumdraht nicht ein.

Beim Erhitzen von Barytwasser mit Aluminiumdraht treten zunächst wieder nur die schwarzen Flitterchen auf. Nach einigen Stunden aber, wenn das Metall nicht mehr stark angegriffen wird, scheidet sich eine anscheinend krystallinische Substanz ab, und zwar zum Theil als eine die Gefässwandung bedeckende Kruste, welche in den dünnsten Partien aus mikroskopischen, durchsichtigen, traubigen Gebilden besteht, zum Theil als grobes, grauweisses Pulver.

Die in verdünnter Salzsäure wieder nur schwierig und unvollständig löslichen Fällungen sind nicht gleichartig. Während in der, hauptsächlich aus Thonerdehydrat bestehenden, Krystallkruste Baryt und Kieselsäure in einem Verhältniss anwesend sind, welches von demjenigen im Niederschlage 8 nicht allzusehr abweicht, findet sich in der Gesammtabscheidung weit mehr Baryt, als durch die neben ihm vorhandene Kieselsäure und Kohlensäure unlöslich gemacht sein kann. Hier, wie bei der Einwirkung von heisser Barytlösung auf überschüssiges Thonerdehydrat, muss die Bildung eines schwerlöslichen Thonerdebaryts angenommen werden.

Ganz wie bei dem entsprechenden Versuche (3) mit Thonerdehydrat, enthält die über den Abscheidungen befindliche Flüssigkeit auf je 1 Mol. Al_2O_3 weit mehr als ein Mol. BaO.

10. 0,6450 Grm. Aluminiumdraht, 1,0150 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 36 Stunden auf einander. Die Abscheidung betrug annähernd 1 Grm.

0,3375 Grm. der erhaltenen krystallinischen Kruste gaben:

	0,0115 Grm.	= 3,41 %	(= 0,10 Mol.)	SiO_2
0,0400 Grm. $BaSO_4$ =	0,0263 „	= 7,78 „	(= 0,09 „)	BaO
und	0,1918 „	= 56,83 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.
0,1722 „ derselben Substanz gaben:	0,0557 „	= 32,35 „	(= 3,26 „)	H_2O.
		100,37		

Die Lösung erforderte:
zur Neutralisation 5,13 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3924 Grm. (= 2,05 Mol.) BaO,
lieferte:
0,5677 Grm. $BaSO_4$ = 0,3728 „ (= 1,95 „) BaO
und 0,1288 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die analysirte feste Substanz verhielt sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie Thonerdehydrat.[1]) Während je einer Stunde verlor dieselbe bei 100° nur eine Spur, bei 140° 12,89 %, bei 250° 25,38 % Wasser. Erst durch heftiges Glühen konnte alles Wasser ausgetrieben werden.

11. 0,5 Grm. Aluminiumdraht, 1 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 24 Stunden auf einander.

Die gesammte Abscheidung gab (Aluminiumdraht entfernt):
0,0040 Grm. (= 0,13 Mol.) CO_2
0,0158 „ (= 0,38 „) SiO_2
0,1632 Grm. $BaSO_4$ = 0,1072 „ (= 1,00 „) BaO.
Die Lösung erforderte:
zur Neutralisation 5,15 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3940 Grm. (= 1,80 Mol.) BaO,
lieferte:
0,5736 Grm. $BaSO_4$ = 0,3767 „ (= 1,72 „) BaO
und 0,1475 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Nach diesen und den früheren Versuchen **1—3, 6—7a** u. **9** darf wohl angenommen werden, dass bei der Behandlung von überschüssigem Aluminium mit heissem Barytwasser zunächst eine je 1 Mol. Al_2O_3 auf 1 Mol. BaO enthaltende Lösung entsteht, später aber für weiterhin angegriffenes Metall eine demselben mehr als äquivalente Menge Thonerdehydrat in Verbindung mit wechselnden, immerhin nicht grossen Mengen Baryt abgeschieden wird. Einer Steigerung des Gehaltes der Lösung an Baryt im Verhältniss zur Thonerde kann das Metall schliesslich nicht mehr vorbeugen, weil es in Folge von Inkrustirung allmählich ausser Reaction tritt. Frischer Aluminiumdraht veranlasst sofort wieder lebhafte Wasserstoffentwickelung.

Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung einer, Thonerde und Baryt im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. enthal-

[1]) Vgl. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 455, u. v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **27**, 275.

tenden Lösung auf Thonerdehydrat oder Aluminium unter geeigneten Bedingungen intermediär thonerdereichere lösliche Bariumaluminate, aus welchen nachher Wasser in der Kälte Thonerdehydrat, in der Hitze neben diesem geringe Mengen schwerlösliches Aluminat abscheidet. Spätere Versuche (vgl. S. 407 u. 408) werden noch zeigen, dass bisweilen kaltes Wasser leichter als heisses Bariumaluminate unter Abspaltung von Baryt zersetzt.

4. Einwirkung von Wasser auf Aluminium-Barium.

Die Beobachtung, dass in den Flüssigkeiten, welche beim Behandeln von Aluminium mit Barytwasser entstehen, sowie auch in später beschriebenen Aluminaten der Barytgehalt annähernd durch Titriren mit Säuren ermittelt werden kann (vgl. Versuche: **9—11, 36, 64**), entspricht wenig einer Angabe Beketoff's[1]), nach welcher Aluminium-Barium Wasser zersetzen soll, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen.

Wie aber meine Versuche ergeben haben, nimmt bereits kaltes Wasser in Berührung mit Aluminium-Barium, während langsam Wasserstoff entweicht, bald alkalische Reaction an. Siedendes Wasser wirkt auf die Legirung unter wesentlich denselben Erscheinungen, wie Barytwasser auf Aluminium. Nach einiger Zeit bilden sich krystallinische Abscheidungen und es resultirt eine Flüssigkeit, deren Gehalt an Baryt durch Neutralisiren mit Säuren festgestellt werden kann.

12. 0,4015 Grm. Aluminium-Barium[2]) entwickelten nach zehnstündigem Erhitzen mit 20 Grm. Wasser nur noch langsam Wasserstoff.

---

[1]) Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376 (im Auszuge).

[2]) Darstellung (die Originalabhandlung Beketoff's war mir nicht zugänglich). Eine Mischung von 40 Grm. wasserfreiem Baryt (aus $Ba(NO_3)_2$) und 12,5 Grm. entwässertem Chlorbarium wurden in einem hessischen Tiegel mit 4,2 Grm. zerschnittenem Aluminiumdraht geschichtet, sodann im Kohlenfeuer etwa zehn Minuten eben zum Schmelzen erhitzt. Unter Aufschäumen entwickelte sich brennbares Gas; ein Theil des Aluminiums stieg an die Oberfläche. Die erkaltete, steinharte, grossblasige Schmelzmasse zeigte, nach dem Zerschlagen, blätterige,

Die gebildete Abscheidung bestand zum Theil aus mikroskopischen, undeutlich-prismatischen Gebilden.

0,1130 Grm. der Abscheidung gaben:

	0,0135 Grm.	= 11,95 %	(= 0,44 Mol.)	SiO_2
0,0160 Grm. $BaSO_4$ =	0,0105 „	= 9,29 „	(= 0,13 „)	BaO
	0,0527 „	= 46,64 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3
		32,12 „	(= 3,94 „)	H_2O
		100,00		

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 14,6 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,1117 Grm. (= 1,47 Mol.) BaO,

lieferte:

0,1725 Grm. $BaSO_4$ = 0,1133 „ (= 1,50 „) BaO
und 0,0510 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

II. Verbindungen von Thonerde mit Baryt.

Zur Reingewinnung der bei den meisten obigen Versuchen in Lösung gegangenen Verbindung von je 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO, behandelte ich, nach den Angaben von Sainte-Claire-Deville[1]), reine schwefelsaure Thonerde mit überschüssigem Barythydrat und Wasser. Die unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen gewonnenen Flüssigkeiten enthielten auf je 1 Mol. Al_2O_3 stets mehr als 1 Mol. (aber weniger als 2 Mol.) BaO. Alkohol, welchen Sainte-Claire-Deville benutzte, um seine Substanz zu krystallisiren erzeugte in den verschiedenen Lösungen Niederschläge von bald mehr, bald weniger ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen, welche bei der Analyse

---

fast weisse Bruchflächen erbsengrosser Metallkügelchen. Mechanisch konnten die letzteren nicht abgetrennt werden. Indessen kaltes Wasser, welches unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff die Schlacke rascher als die Legirung löst, ermöglichte, diese zu isoliren. Geschah die Schmelzung bei zu hoher Temperatur, so bestanden die gesammelten Metallkörner nur aus Aluminium; das Barium hatte sich vermuthlich verflüchtigt (vgl. Mallet, Ann. d. Chem. **186,** 155). Der bei Versuch **12** zersetzte Theil (0,1820 Grm.) der Legirung enthielt 3,46 % Si, 62,20 % Ba und 34,34 % Al. Im Durchschnitt besass aber das Aluminium-Barium nicht solch hohen Bariumgehalt; denn manche Metallkörner wurden vom Wasser kaum angegriffen.

[1]) Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54,** 327.

weder unter einander, noch mit den Angaben Sainte-Claire-Deville's übereinstimmende Werthe gaben und deren Zusammensetzung nicht auf eine einfache Formel passt.

13. 0,2212 Grm. einer aus zierlichen, durchsichtigen Nädelchen bestehenden Fällung[1]) gaben 0,1960 Grm. $BaSO_4$ und 0,0495 Grm. Al_2O_3.

0,2861 Grm. derselben Substanz lieferten 0,0572 Grm. H_2O.

	Gefunden.	Sainte-Claire-Deville fand in seiner Substanz (a. a. O.):
Al_2O_3	22,38 % = 1,00 Mol.	30,8 % = 1,00 Mol.
BaO	58,18 „ = 1,75 „	49,2 „ = 1,08 „
H_2O	19,99 „ = 5,12 „	20,0 „ = 3,72 „
	100,55	

Beim Versuche, die gewonnenen, in der Zusammensetzung variirenden Lösungen einzukochen, wurden stets identische Krystallisationen erhalten.

14. 0,7220 Grm. Substanz gaben 0,6743 Grm. $BaSO_4$ und 0,1484 Grm. Al_2O_3.

15. 0,7539 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten 0,6985 Grm. $BaSO_4$ und 0,1547 Grm. Al_2O_3.

	Berechnet.			Gefunden.	
				14.	15.
Al_2O_3	= 103	=	20,64 %	20,55	20,53
2 BaO	= 306	=	61,32 „	61,33	60,84
5 H_2O	= 90	=	18,04 „	—	—
	499		100,00		

Ich bezeichne diese Verbindung im wasserhaltigen Zustande als Thonerdedibaryt. Für weiterhin zu beschreibende Substanzen sind analoge, aus der analytischen Zusammensetzung hergeleitete Benennungen gewählt.

1. Thonerdedibaryt.

Diese Substanz wird zweckmässig wie folgt erhalten. Man übersättigt verdünnte, heisse Alaunlösung mit Ammon, befreit das abgeschiedene Thonerdehydrat durch Auswaschen

[1]) Derartige Abscheidungen wurden zur Analyse wiederholt mit der Flüssigkeit, worin sie entstanden waren, d. h. verdünntem Alkohol oder Wasser, benetzt und zwischen Fliesspapier (schliesslich vollkommen) trocken gepresst.

mit heissem Wasser von der grössten Menge Schwefelsäure, mischt es, noch feucht, in einer Porcellanschale mit etwas mehr[1]) als der berechneten Menge Barytwasser (1=15), erhitzt den Schaleninhalt zum Sieden, filtrirt ihn heiss in einen Kolben und kocht in diesem das Filtrat über lebhaftem Feuer ein.[2]) Sobald die Lösung bis auf etwa das Achtfache des darin enthaltenen Thonerdedibaryts concentrirt ist, beginnt die Abscheidung des letzteren in isolirten, wasserhellen Krystallen. Mit der Zeit werden dieselben trübe und verwachsen zu Drusen oder einer zusammenhängenden Kruste. Nach dem Abgiessen der verbleibenden Mutterlauge, wäscht man die Krystallisation mit heissem Wasser und sucht dieselbe aus dem Kolben zu entfernen. Die fest anhaftenden Theile lösen sich ab, wenn der Kolben, nachdem etwas kaltes Wasser hineingebracht ist, an den betreffenden Stellen über der Flamme erhitzt wird.

Abgesehen von einer höchst geringen Verunreinigung durch kohlensauren Baryt, bestehen die zwischen Filtirpapier getrockneten Krystalle aus reinem Thonerdedibaryt.

16. 0,6105 Grm. Substanz gaben 0,5695 Grm. $BaSO_4$ und 0,1254 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64][3]) 20,54 %; BaO [61,32] 61,26 %.

Herr Dr. Fock, welcher die Güte hatte, die Krystalle im mineralogischen Institut des Herrn Professor Dr. Groth in Strassburg zu messen, theilt mir über die Ergebnisse Folgendes mit:

---

[1]) Vgl. S. 413, Anmerkung.

[2]) Beim ersten Aufwallen wird unter Aufschäumen leicht ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben getrieben; nachher findet ruhiges Sieden statt.

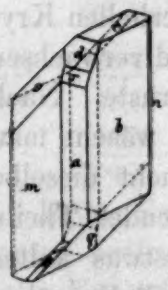
[3]) Den gefundenen Werthen sind, wie hier so auch vielfach später, die aus den mitgetheilten Formeln berechneten der Kürze und bequemen Vergleichung wegen in Parenthese [ ] beigefügt.

„Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}8545 : 1 : 0{,}9888,$$

$\alpha =$	99°	20½′	A = 100° 35′
$\beta =$	91	52	B = 95 20
$\gamma =$	109	26½	C = 110 3.

Trübe weisse Krystalle der Combination:



$b = (010)\,\infty\breve{P}\infty$, $a = (100)\,\infty\bar{P}\infty$,

$m = (1\bar{1}0)\,\infty\,'P$, $n = (1\bar{4}0)\,\infty\,'\breve{P}4$,

$q = (0\bar{1}1)\,'\breve{P},\infty$, $c = (001)\,0P$,

$o = (1\bar{2}1)\,2'\breve{P}2$, $r = (101)\,'\bar{P}'\infty$,

$d = (102)\,{}^1/_2\,'P'\infty$, $g = (\bar{1}01)\,,\bar{P},\infty$.“

Thonerdedibaryt ist selbst als Pulver fast geschmacklos und in kaltem Wasser kaum löslich. Grössere Krystalle werden von Wasser nur langsam angegriffen. Zur Herstellung von Lösungen kocht man die grob gepulverte Substanz zweckmässig mit der 30fachen Menge Wasser. Zwar vermag auch schon die 20fache Menge des letzteren eine Auflösung zu bewirken, aber auffallender Weise erst bei andauerndem Erhitzen. Das 15fache Gewicht Wasser lässt einen Theil der Substanz ungelöst.

17. Je 5 Grm. Substanz lösten sich beim Kochen (am Rückflusskühler) mit 150 Grm. Wasser in zwei Minuten, mit 125 Grm. in zehn Minuten, mit 100 Grm. in einer Stunde, wurden indess von 75 Grm. während einer Stunde nur theilweise aufgenommen.

Die anfangs trübe Lösung klärt sich alsbald unter Abscheidung einer geringen Menge weisser Flocken. Sie reagirt stark alkalisch und besitzt einen intensiv-kaustischen Geschmack.

Beim Einkochen derselben krystallisirt wieder Thonerdedibaryt, aber erst dann, wenn auf einen Theil Salz nur noch sieben Theile Wasser vorhanden sind, also bei weit höherer Concentration, als das Verhalten der Verbindung gegen siedendes Wasser erwarten lässt. Dass hier eine Verzögerung der Krystallisation durch Entstehen übersättigter Lösungen stattfinde, ist nicht wahrscheinlich, da in die Lösung ge-

brachte Krystalle von Thonerdedibaryt die Abscheidung nicht beschleunigen.

Unterbricht man das Erhitzen, so hört die Krystallbildung auf; die heiss abgegossene Mutterlauge bleibt bis zum völligen Erkalten unverändert. Wird aber eine bis zur beginnenden Krystallisation eingekochte Thonerdedibarytlösung im verschlossenen Rohr (um Entweichen von Wasser zu verhüten) durch siedendes Wasser erhitzt, so krystallisiren binnen weniger Stunden bis zu 50 pCt. der gelösten Substanz unverändert aus. In weniger concentrirten Lösungen beginnt die Abscheidung erst nach längerem Erhitzen.[1])

Bei dieser Neigung concentrirter Thonerdedibarytlösungen, in der Hitze ihren Salzgehalt zu verringern, ist es nicht auffallend, dass (nach den Versuchen unter 17) die Behandlung von fester Substanz mit siedendem Wasser nur verdünntere Lösungen liefert.

Auch durch Zusatz von Alkohol wird der Thonerdedibaryt aus seinen Lösungen in der Hitze mit unveränderter Zusammensetzung wieder abgeschieden und zwar in Form eines aus mikroskopischen, kurzen Stäbchen bestehenden, beim Erkalten der Mischung sich vermehrenden Niederschlages.

18. 0,3725 Grm. der zwischen Filtrirpapier trocken gepressten Fällung gaben 0,3447 Grm. $BaSO_4$ und 0,0767 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: BaO [61,32] 60,76; Al_2O_3 [20,64] 20,59.

Die Widerstandsfähigkeit des Thonerdedibaryts der lösenden Wirkung des Wassers gegenüber, sowie seine Eigenschaft, aus den Lösungen nur in der Hitze und zwar um so rascher zu krystallisiren, je weniger Wasser anwesend ist, lassen vermuthen, dass er in den Lösungen nicht präexistirt, sondern erst im Momente der Abscheidung aus einer lös-

[1]) Hiernach kann obige Angabe, dass aus Thonerdedibarytlösungen beim Einkochen erst Salz krystallisirt, wenn die Concentration 1 = 8 erreicht ist, nicht allgemein richtig sein. Sie bezieht sich nur auf Lösungen geringerer Mengen (5—15 Grm.) der Verbindung und setzt rasches Concentriren voraus.

licheren Substanz, vielleicht in Folge der Abspaltung von Wasser, sich bildet.

Verhalten des Thonerdedibaryts beim Erhitzen. — Die Krystalle von Thonerdedibaryt decrepitiren bei raschem Erhitzen, verlieren dagegen bei allmählicher Steigerung der Temperatur ihr Wasser, ohne die Form zu ändern. Als Rückstand hinterbleibt ein locker zusammenhängendes Pulver, welches durch Glühen im Platintiegel selbst über dem Gebläse nicht zum Schmelzen gebracht werden kann.

Ueber den Wasserverlust, welchen die Substanz in einer trockenen, indifferenten Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen erleidet, unterrichten die in Tabelle I, B (S. 420) aufgeführten Versuchswerthe. Nach denselben sind alle 5 Mol. Wasser des Thonerdedibaryts verhältnissmässig fest gebunden. Bei 125° giebt derselbe noch kein Wasser an trockene Luft ab; Erhitzen auf 155° treibt 2 Mol. Wasser langsam, das dritte Molekül noch langsamer aus; eine Constanz des Gewichtes stellt sich aber erst ein, nachdem bereits ein Theil des vierten Mol. Wasser entwichen ist. Eine successive Steigerung der Temperatur auf 180°, 205°, 250° veranlasst das Entweichen weiterer Mengen Wasser und führt nach längerer Zeit in jedem Falle zu constantem Gewichte. Die vollständige Entfernung des vierten Mol. Wasser gelingt erst bei ungefähr 300°. Besonders fest ist das letzte, fünfte Mol. Wasser gebunden; denn selbst bei mässiger Rothgluth wird noch ein Theil desselben zurückgehalten.

Da bekanntlich auch Barythydrat 1 Molekül durch Erhitzen nur schwierig auszutreibendes Wasser besitzt, so schien die Möglichkeit, dass das letzte Mol. Wasser des Thonerdedibaryts durch Baryt festgehalten werde, nicht fern zu liegen, und zwar um so weniger, als der weiter unten beschriebene Thonerdetribaryt zugleich 1 Mol. Baryt und 1 Molekül sehr fest gebundenes Wasser mehr als der Thonerdedibaryt enthält. Indess haben vergleichende Versuche die verschiedene Natur des vorzugsweise fest gebundenen Wassers in Barythydrat und Thonerdedibaryt augenfällig dargethan und unwahrscheinlich gemacht, dass das letzte Mol. Wasser des

Thonerdedibaryts zu Baryt in einer näheren Beziehung stehe.

Beim Glühen im trockenen Gasstrom entweicht das Wasser des getrockneten Barythydrats nur sehr allmählich (s. weiter unten), dasjenige des Thonerdedibaryts fast plötzlich (vgl. Tab. I, B). Erhitzt man aber die Substanzen mit dichromsaurem Kali, so verliert, bei dessen beginnendem Schmelzen[1]), getrocknetes Barythydrat in Folge chemischer Umsetzung sein gesammtes Wasser sehr rasch (s. weiter unten), während Thonerdedibaryt nicht alles Wasser, sondern nur einen durch die herrschende Temperatur bestimmten Antheil desselben austreten lässt. Ungefähr $^1/_2$ Mol. Wasser wird noch zurückgehalten, wenn das dichromsaure Kali bereits völlig geschmolzen ist.

19. Eine aus Thonerdedibaryt und der fünffachen Menge dichromsaurem Kali bestehende Mischung wurde in den mittleren Theil einer Glasröhre gebracht, welche an dem einen Ende bajonettartig ausgezogen, an dem anderen ebenso aufgebogen und mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Während des nun folgenden Erhitzens trat ein langsamer Strom trockener und von Kohlensäure befreiter Luft in das ausgezogene Ende der Röhre ein.

I. 0,9656 Grm. des Präparates **16** lieferten beim Erhitzen mit dichromsaurem Kali:

1) bis zum ruhigen Fliessen der Schmelze 0,1577 Grm. = 16,33 % = 4,53 Mol. H_2O,
2) bis zur Rothgluth 0,1770 „ = 18,33 „ = 5,08 „ „ .

II. 0,9505 Grm. derselben Substanz gaben:

1) beim Erhitzen bis zum ruhigen Schmelzen 0,1540 Grm. = 16,20 % = 4,49 Mol. H_2O,
2) beim weiteren, 15 Minuten dauernden Schmelzen 0,1657 „ = 17,43 „ = 4,83 „ „ ,
3) bei Rothgluth 0,1732 „ = 18,22 „ = 5,05 „ „ .

Die Abwesenheit von locker gebundenem Wasser im Thonerdedibaryt dürfte zu Gunsten der angedeuteten Möglichkeit sprechen, dass die Abscheidung der Verbindung mit einem Abspalten von Wasser Hand in Hand gehe.

Aus dem Verhalten des Thonerdedibaryts bei verschie-

[1]) Der Schmelzpunkt des dichromsauren Kalis liegt zwischen den Siedepunkten des Quecksilbers, 360°, und des Schwefels, 440°.

denen Temperaturen kann die Existenz wasserärmerer Verbindungen von bestimmter, auf einfache Formeln passender Zusammensetzung nicht gefolgert werden. Wie Tabelle I, B ausweist, werden bei wohl jeder constant erhaltenen Temperatur die aus Thonerdedibaryt innerhalb aufeinander folgender gleicher Zeiträume entweichenden Wassermengen stetig geringer, endlich unmerklich. Indessen stimmt der schliessliche Verlust mit demjenigen, welcher sich nach der mitgetheilten Formel für das Freiwerden ganzer Moleküle berechnet, entweder nicht überein oder doch nur zufällig, da für kein grösseres Temperaturintervall das Gewicht constant bleibt.

Verhalten von gelöstem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Behandelt man eine verdünnte Thonerdedibarytlösung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, so resultirt eine ziemlich voluminöse, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch aussehende, die gesammte Thonerde und fast allen Baryt enthaltende Abscheidung, welche auch nach achttägigem Stehen an kaltes Barytwasser reichlich Thonerde abgiebt.

Wird aber die Lösung während des Einleitens der Kohlensäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein durchweg aus mikroskopischen, kurzen, zugespitzten Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Barytwasser wird bei gewöhnlicher Temperatur aus dieser Fällung keine Thonerde gelöst; kochendes Barytwasser entzieht aber dem Niederschlag fast sämmtliche Thonerde.

Verhalten von festem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Trockene Kohlensäure wirkt auf Thonerdedibaryt (wie auch auf getrocknetes Barythydrat, s. weiter unten) bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in mässiger Hitze wenig ein.

20. 0,3975 Grm. wasserfreie Substanz nahmen während je einer halben Stunde bei 125° keine, bei 200° 0,0005 Grm., bei beginnendem Glühen 0,0140 Grm. Kohlensäure auf.

Erhitzt man aber unter Zutritt von Kohlensäure die wasserfreie oder wasserhaltige Substanz zum Glühen, so wird

das Gas zuerst rasch, später langsamer absorbirt. Je 1 Mol. Thonerdedibaryt vermag hierbei nahezu 1 Mol. Kohlensäure aufzunehmen. Der Glührückstand stellt ein locker zusammenhängendes Pulver dar.

Bei Versuchen mit 5—25 Grm. wasserhaltiger Substanz wird erst constantes Gewicht erhalten, nachdem im Platintiegel[1]) über einfachem Bunsen'schem Brenner bezw. 4—8 Stunden geglüht ist.

21.

	Thonerdedibaryt.		Glührückstand.	Je 1 Mol. Thonerdedibaryt hat absorbirt:
I.	6,7957 Grm.	gaben	6,1484 Grm.	0,97 Mol. CO_2
II.	16,5443 „	„	14,9590 „	0,96 „ „
III.	23,9955 „	„	21,6910 „	0,96 „ „

2. Thonerdemonobaryt.

1. Darstellung von Thonerdemonobarytlösung.

Am zweckmässigsten lassen sich Thonerdemonobarytlösungen jederzeit in beliebiger Menge durch Auskochen von in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt mit Wasser darstellen. Letzteres entzieht der Substanz fast sämmtliche Thonerde und den Baryt, soweit er nicht durch Kohlensäure festgehalten wird. In den Auszügen sind auf je 1 Mol. Al_2O_3 nicht über 1,10 Mol. BaO vorhanden.

22. 0,4832 Grm. Substanz wurden mit der 30fachen Menge Wasser angerieben und einige Minuten gekocht. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Rückstandes bis fast zur neutralen Reaction, gab der gesammte Auszug:

0,2502 Grm. $BaSO_4$ und 0,1016 Grm. Al_2O_3.

	Berechnet.			In der Lösung gefunden:	
Al_2O_3	= 103	= 22,74 %		21,03 %	= 1 Mol.
BaO	= 153	= 33,77 „		34,00 „	= 1,09 „
$BaCO_3$	= 197	= 43,49 „		—	—
	453	100,00			

Die erhaltenen verdünnten Lösungen können, ohne dass Zersetzung erfolgt, ziemlich weit eingekocht werden; schliesslich lassen sie aber Thonerdedibaryt auskrystallisiren.

[1]) Hierbei erfolgt nur eine geringe, ganz oberflächliche Oxydation des Platins.

23. In einer aus 8 Grm. Substanz bereiteten Lösung begann die Krystallabscheidung nach dem Concentriren auf 20 Grm. Weiteres Verjagen von 8 Grm. Wasser lieferte 2,0 Grm. Thonerdedibaryt.

0,2455 Grm. desselben gaben 0,2270 Grm. $BaSO_4$ und 0,0523 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 21,30 %; BaO [61,32] 60,72 %.

Dass sich hier eine thonerdeärmere Substanz ausscheidet, ist um so auffallender, als die Lösungen von Thonerdeverbindungen im Allgemeinen dazu neigen, thonerdereichere Abscheidungen zu liefern. Uebrigens ist bereits früher (vgl. Präparate **14** und **15**) aus Lösungen, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 2 Mol. BaO enthielten, Thonerdedibaryt gewonnen worden.

2. Darstellung von festem Thonerdemonobaryt.

1) Aus dem wässerigen Auszuge des in Kohlensäure geglühten Thonerdedibaryts.

α) Durch Behandeln mit Alkohol.

Vermischt man den genannten Auszug in der Hitze mit dem gleichen Volumen Alkohol, so entsteht eine flockige, unkrystallinische Fällung, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 1 Mol. BaO enthält.

Inmitten der alkoholischen Flüssigkeit wird dieselbe allmählich, unter Aufnahme von Baryt, krystallinisch und besteht nach 8—14 Tagen nur aus zarten, durchsichtigen, manchmal zu Büscheln und Garben vereinigten Prismen. Diese enthalten, wie die Lösung, aus welcher sie gewonnen worden sind, auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO.

24. 40 Grm. Auszug aus 2 Grm. Substanz wurden heiss mit 40 Grm. Alkohol vermischt. Von der sofort abfiltrirten, unkrystallinischen Fällung gaben 0,3018 Grm. 0,1704 Grm. $BaSO_4$ und 0,0927 Grm. Al_2O_3.[1])

25. Aus der Mutterlauge von Präparat **24** schieden sich beim Erkalten noch unkrystallinische Flocken in geringer Menge ab. Nach acht Tagen waren an deren Stelle mikroskopische Nädelchen getreten, von welchen 0,0887 Grm. 0,0600 Grm. $BaSO_4$ und 0,0240 Grm. Al_2O_3 gaben.

---

[1]) Die Berechnungen zu **24—35** siehe S. 409.

26. Der aus 100 Grm. Lösung (5 Grm. Substanz) wie in Versuch **24** dargestellte, aber erst nach 14 Tagen abfiltrirte, krystallinische Niederschlag betrug 2,5 Grm.

0,3682 Grm. Subst. gaben 0,2472 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0995 Grm. Al_2O_3.
0,3971 „ „ „ 0,1133 „ H_2O.

Die nachträgliche Aufnahme von Baryt durch die entstandene Fällung erinnert an die von Pelouze[1]) gemachte Beobachtung, dass in einer Lösung, welche auf je 1 Mol. Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, 4 Mol. Chlorcalcium, $CaCl_2$, enthält, durch Zusatz von Kalilauge zunächst ein durch Eisenoxyd gelbgefärbter Niederschlag gebildet wird und erst nach einiger Zeit die Vereinigung der Basen zu der weissen Verbindung Fe_2O_3 4CaO stattfindet.

β) Durch freiwillige Zersetzung.

Ueberlässt man eine Lösung von Thonerdemonobaryt, welche im Thonerdegehalt mit einer concentrirten Thonerdedibarytlösung (1 = 8) übereinstimmt, bei 15—40° sich selbst, so entstehen nach kürzerer oder längerer Frist körnige, unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger als 1 Mol. BaO enthalten ist.

27. Bei 15° wurde die Lösung (48 Grm. aus 5,9 Grm. Glührückstand) in einigen Stunden trübe. Von der nach acht Tagen gesammelten Abscheidung (1,1 Grm.) gaben:

0,3017 Grm. 0,1822 Grm. $BaSO_4$ und 0,0844 Grm. Al_2O_3.

28. Bei ungefähr 40° begann, unter sonst gleichen Verhältnissen wie in Versuch **27**, die Bildung eines Niederschlages erst nach einigen Tagen. Von der nach drei Wochen gesammelten Abscheidung gaben:

0,2938 Grm. 0,1808 Grm. $BaSO_4$ und 0,0816 Grm. Al_2O_3.

29. Eine wässerige Lösung (1 Grm. = 10 Grm.) der durch Alkohol abgeschiedenen Prismen (**26**) lieferte, bei Zimmertemperatur, in mehreren Tagen ebenfalls eine unkrystallinische Fällung.

0,0872 Grm. derselben gaben 0,0518 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0250 Grm. Al_2O_3.

b) Aus einer Lösung von Thonerdedibaryt
(durch freiwillige Zersetzung).

Wie bereits (S. 400 u. 401) mitgetheilt worden ist, scheiden concentrirte Lösungen von Thonerdedibaryt bei 100° letzteren unverändert ab.

---

[1]) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **33**, 5.

Ueberlässt man aber Thonerdedibarytlösungen bei nur 15—40° sich selbst, so entstehen früher oder später Abscheidungen von Thonerdemonobaryt. Gleichzeitig krystallisirt Barythydrat, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Wasser anwesend ist.

Im Allgemeinen zersetzen sich concentrirte Thonerdedibarytlösungen rascher als verdünnte. Manchmal lassen auch concentrirte Lösungen lange auf einen Niederschlag warten; hat aber die Bildung eines solchen einmal begonnen, so vermehrt er sich rasch.

Aus concentrirten Lösungen scheiden sich (wie aus Thonerdemonobarytlösungen durch längere Einwirkung von Alkohol) mikroskopische, durchsichtige dünne Prismen ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten; in verdünnten Lösungen bilden sich dagegen (wie in Thonerdemonobarytlösungen durch freiwillige Zesetzung) unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 ein Molekül oder weniger BaO vorhanden ist.

30. In 160 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 8** von 15° begann die Abscheidung nach zwölf Stunden. Während weiteren 12stündigen Stehens hatten sich, neben grösseren, leicht abzutrennenden Krystallen von Barythydrat, 8 Grm. mikroskopische Prismen gebildet.

0,3955 Grm. derselben gaben 0,2721 Grm. $BaSO_4$ u. 0,1050 Grm. Al_2O_3.
0,3947 „ „ „ 0,1117 „ H_2O.

31. Als der vorige Versuch bei 40° wiederholt wurde, resultirten in fünf Tagen 4,5 Grm. etwas grössere, stark seidenglänzende Prismen. 0,3000 Grm. derselben gaben 0,2057 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0790 Grm. Al_2O_3.

In Thonerdedibarytlösungen **1 = 10** entstanden mit den vorigen identische Abscheidungen.

32. 0,3985 Grm. bei 15° gebildeter Substanz gaben 0,2700 Grm. $BaSO_4$ und 0,1065 Grm. Al_2O_3.

33. 0,2783 Grm. bei 40° gebildeter Substanz gaben 0,1897 Grm. $BaSO_4$ und 0,0755 Grm. Al_2O_3.

0,3027 Grm. derselben Substanz gaben 0,0847 Grm. H_2O.

34. In 300 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 15** von 15° begann die Abscheidung nach acht Tagen. Der nach vier Wochen gesammelte, aus mikroskopischen, unregelmässigen Körnchen bestehende Niederschlag betrug 6 Grm.

0,2973 Grm. Subst. gaben 0,1800 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0827 Grm. Al_2O_3.
0,3938 „ „ „ 0,1297 „ H_2O.

35. In 400 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 20** von 15° begann die Abscheidung nach zehn Tagen. Der nach sieben Wochen gesammelte Niederschlag stimmte mit dem vorigen im Aussehen überein und betrug ebenfalls 6 Grm.

0,3285 Grm. Subst. gaben 0,2010 Grm. $BaSO_4$ und 0,0895 Grm. Al_2O_3.
0,4902 „ „ „ 0,1615 „ H_2O.

Berechnung und Uebersicht zu 24—35.

1) Präparate aus Thonerdemonobarytlösung.

a) Durch Alkohol gefällt:

	Sofort abfiltrirt:		Später abfiltrirt:	
Gefunden:	**24.**		**25.**	**26.**
Al_2O_3	30,72 %	= 1 Mol.	27,06 % = 1 Mol.	27,02 % = 1 Mol.
BaO	37,08 „	= 0,81 „	44,42 „ = 1,10 „	44,09 „ = 1,10 „
H_2O	(32,20) „ [1])	= 6,03 „	(28,52) „ = 6,02 „	28,53 „ = 6,05 „
			krystallinisch	

b) Freiwillig abgeschieden
(Thonerdegehalt der Lösungen gleich demjenigen einer Thonerdedibarytlösung 1 = 8):

	bei 15°:	40°:	12°—20°:
Gefund.:	**27.**	**28.**	**29.**
Al_2O_3	27,97 % = 1 Mol.	27,77 % = 1 Mol.	28,67 % = 1 Mol.
BaO	39,66 „ = 0,95 „	40,41 „ = 0,98 „	39,01 „ = 0,92 „
H_2O	(32,37) „ = 6,61 „	(31,82) „ = 6,55 „	(32,32) „ = 6,46 „

2) Präparate aus Thonerdedibarytlösung (freiwillig abgeschieden).

Concentr. d. Lös.:	1 = 8		1 = 10	
Temp.:	15°	40°	15°	40°
Gefunden:	**30.**	**31.**	**32.**	**33.**
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.
Al_2O_3	26,55 % = 1	26,33 % = 1	26,73 % = 1	27,13 % = 1
BaO	45,18 „ = 1,14	45,02 „ = 1,15	44,49 „ = 1,12	44,76 „ = 1,11
H_2O	28,30 „ = 6,09	(28,65) „ = 6,22	(28,78) „ = 6,15	27,98 „ = 5,91
	krystallinisch			

Concentr. d. Lös.:	1 = 15	1 = 20
Temp.:	15°	15°
Gefunden:	**34.**	**35.**
Al_2O_3	27,82 % = 1 Mol.	27,25 % = 1 Mol.
BaO	39,76 „ = 0,96 „	40,17 „ = 0,99 „
H_2O	32,94 „ = 6,77 „	32,95 „ = 6,91 „

[1]) Die eingeklammerten Werthe sind nicht durch Versuche ermittelt.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen liefert Thonerdedibaryt bei der freiwilligen Zersetzung seiner concentrirten Lösungen Niederschläge, welche ihm gegenüber fast 1 Mol. BaO weniger, dafür aber 1 Mol. H_2O mehr enthalten. Ob hier ein Austausch von Baryt gegen basisches Wasser stattfindet, muss dahingestellt bleiben (vgl. S. 418). Bemerkenswerth erscheint, dass die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur auch dann noch fortschreitet, nachdem eine vollkommene Sättigung der Flüssigkeit mit, sich abspaltendem, Baryt erreicht ist, sowie dass es die Zusammensetzung der entstehenden Aluminate wenig berührt, wenn einem Auskrystallisiren von Barythydrat durch Erwärmen auf 40° vorgebeugt wird.

So leicht Wasser aus dem Thonerdedibaryt 1 Mol. Baryt ablöst, so schwer ist es, mit Hülfe desselben Agens das zweite Mol. Baryt von der Thonerde zu trennen. In wasserreichen Thonerdedibaryt- und in Thonerdemonobarytlösungen entstehen Niederschläge, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 kaum weniger als 1 Mol. BaO vorhanden ist. — Für den dabei abgegebenen Baryt wird mehr als eine ihm äquivalente Menge Wasser aufgenommen.

Wie die Zusammensetzung der Präparate **25** u. **26** zeigt, wirkt Alkohol dem zersetzenden Einflusse des Wassers entgegen.

Besonders merkwürdig erscheint noch, dass eine grössere Verdünnung der Aluminatlösungen die Bildung von Niederschlägen ausserordentlich verzögert und dass, wie bereits S. 405 bezw. 401 angegeben wurde, bei 100° aus Thonerdemono- und -dibarytlösungen Thonerdedibaryt zur Abscheidung gelangt.[1])

Diejenigen Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas über 1 Mol. BaO enthalten, zeichnen sich vor den barytärmeren Substanzen durch krystallinische Beschaffenheit aus und dürften im Aussehen mit dem reinen Thonerdemonobaryt übereinstimmen. Man hätte dann die unkrystallinischen

---

[1]) Bekanntlich entstehen in Lösungen solcher Aluminiumsalze, worin das Metall elektropositiv ist, zunehmend leicht mit grösserer Verdünnung und höherer Temperatur, Fallungen thonerdereicherer Substanzen.

Niederschläge als die von Wasser schon etwas angegriffene Verbindung zu betrachten.

Muthmasslich ist reiner Thonerdemonobaryt entsprechend der Formel $Al_2O_3 BaO . 6H_2O$ zusammengesetzt.

Sämmtliche aufgeführten Präparate sind lockere, weisse, fast geschmacklose Pulver, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem nicht vollkommen, dagegen in kalter, verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit klar auflösen.

In der durch Kochen mit Wasser bereiteten, stark kaustisch schmeckenden, trüben Flüssigkeit kann der Barytgehalt annähernd durch Titriren ermittelt werden (vgl. S. 396).

36. I. 0,5622 Grm. Substanz **34** erforderten zur Neutralisation 26,8 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, entsprechend einem Gehalte von 36,46 % BaO.

II. 0,4310 Grm. derselben Substanz wurden neutralisirt durch 20,20 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, entsprechend einem Gehalte von 35,85 % BaO.

Die Substanz enthielt 39,76 % BaO.

Verhalten des Thonerdemonobaryts beim Erhitzen. — Erhitzen ändert für das blosse Auge das Aussehen des Thonerdemonobaryts nicht. Selbst über dem Gebläse findet ein Zusammenbacken des Pulvers nicht statt.

Nach den in Tab. I, A (S. 419) mitgetheilten Ergebnissen einer Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen, hält Thonerdemonobaryt, abweichend von der Dibarytverbindung, nur den kleineren Theil seines Wassers einigermassen fest gebunden. Beim Erhitzen auf 110° verbleiben im Rückstande nicht ganz 3 Mol. Wasser, welche sich im Allgemeinen dem Wasser des Thonerdedibaryts analog verhalten. Ohne dass für irgend eine grössere Temperaturdifferenz constantes Gewicht erzielt wird, kann von diesen 3 Mol. Wasser eins bei 130°, ein weiteres bei 220° ausgetrieben werden. Das letzte Mol. Wasser entweicht vollständig erst bei Glühhitze, dann aber, wie bei Thonerdedibaryt, fast momentan.

Von dem Thonerdemonobaryt wird übrigens das letzte

Wasser nicht so energisch, wie von der Dibarytverbindung zurückgehalten. Erhitzt man Thonerdemonobaryt, aus welchem das weniger fest gebundene Wasser entfernt ist, mit dichromsaurem Kali bis eben zum Schmelzen des letzteren, so tritt das gesammte Wasser aus.

37. 1,0036 Grm. des Präparates **34** lieferten bei einstündigem Erhitzen auf 260° 0,7083 Grm. Rückstand, entsprechend einer Abgabe von 29,42 % Wasser.

0,7040 Grm. des Rückstandes gaben, als mit dichromsaurem Kali (vgl. Versuch **19**) eben zum Schmelzen erhitzt wurde, 0,0337 Grm. Wasser ab, = 3,38 % der ursprünglichen Substanz.

Die Gesammtmenge des entwichenen Wassers beträgt mithin 32,80 %, statt 32,94 % in Versuch **34.**

38. 1,0135 Grm. des Präparates **35** hinterliessen bei 250° 0,7145 Grm. Rückstand, entsprechend der Abgabe von 29,50 % Wasser.

Durch Behandlung mit dichromsaurem Kali lieferte der Rückstand 0,0244 Grm. Wasser = 3,41 % der ursprünglichen Substanz.

Gesammtmenge des gefundenen Wassers = 32,91 %, statt 32,95 % in Versuch **35.**

Einwirkung von Kohlensäure auf gelösten Thonerdemonobaryt. — Kohlensäure fällt aus der heissen Lösung von Thonerdemonobaryt einen aus Nadeln bestehenden, alle Thonerde und fast allen Baryt enthaltenden Niederschlag.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdemonobaryt. — Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 1 Molekül oder weniger BaO enthalten, werden von dem trockenen Gase nicht angegriffen. Ein Mehrgehalt an Baryt hat aber die Aufnahme einer äquivalenten Menge Kohlensäure zur Folge.

39. Die Präparate **34** und **35** (aus verdünnter Thonerdedibarytlösung) absorbirten bei Glühhitze keine Kohlensäure.

40. 0,2805 Grm. Glührückstand von Präparat **26** (durch Alkohol gefällt) nahmen während $^1/_4$stündigen Glühens 0,0029 Grm. CO_2 auf.

41. 0,2850 Grm. Glührückstand von Präparat **30** (aus concentrirter Thonerdedibarytlösung) absorbirten 0,0052 Grm. CO_2.

Zusammensetzung der Rückstände:

	40.		**41.**	
Al_2O_3	37,61 %	= 1 Mol.	36,35 %	= 1 Mol.
BaO	61,36 „	= 1,10 „	61,86 „	= 1,14 „
CO_2	1,03 „	= 0,06 „	1,79 „	= 0,12 „

3. Thonerdetribaryt.

Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit einem grossen Ueberschuss von Baryt gelingt die Gewinnung einer wasserhaltigen Verbindung von je 1 Mol. Al_2O_3 und 3 Mol. BaO.

Dieser Thonerdetribaryt lässt sich aus Thonerdedibaryt jederzeit leicht herstellen, indem man 1 Theil (= 1 Mol.) von diesem mit 10 Theilen (= 15,8 Mol.) Barythydrat[1]) in 30 Theilen siedendem Wasser auflöst und die heiss filtrirte Lösung im Glaskolben einkocht. Sobald bis auf 28 Theile concentrirt ist, beginnt die neue Verbindung auszukrystallisiren. An der Kolbenwand zeigen sich wasserhelle Krystallwärzchen, welche während des weiteren Erhitzens trübe werden und zu einer undurchsichtigen Kruste verwachsen. Kommt das Gewicht der Lösung demjenigen der verwendeten festen Substanzen fast gleich und erscheint auf der Mutterlauge eine Salzhaut, so wird das noch Flüssige heiss abgegossen, darauf die Krystallkruste mit warmem Wasser gewaschen, nach Absprengen des Kolbens aus diesem entfernt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 50 pCt. des angewandten Thonerdedibaryts.

In dieser Weise dargestellte Präparate enthalten auf je 1 Mol. Al_2O_3 constant 3 Mol. BaO, dagegen variirend $7^1/_2$ bis 11 Mol. H_2O. Beim Einkochen über freiem Feuer resultiren wasserärmere Substanzen, als wenn das Erhitzen im Oelbade geschieht. Offenbar wird aus den für Flüssigkeiten wenig durchlässigen, krystallinischen Krusten, welche den Gefässwänden äusserst fest anliegen, beim intensiveren Erhitzen der letzteren eine grössere Menge Wasser abge-

---

[1]) Beim Einkochen einer Lösung von 1 Thle. (= 1 Mol.) Thonerdedibaryt und 3 Thln. (= 4,8 Mol.) Barythydrat schied sich unveränderter Thonerdedibaryt ab.

0,5372 Grm. der Krystallisation gaben 0,5026 Grm. $BaSO_4$ = BaO [61,32] 61,44 % und 0,1097 Grm. Al_2O_3 = [20,64] 20,42 %.

Demzufolge erhält man auch aus Lösungen mit noch so grossem Ueberschuss an Baryt sicher reinen Thonerdedibaryt, wenn das Einkochen einige Male unterbrochen und erst nach Entfernung des in der Kälte ausgeschiedenen Barythydrats wieder fortgesetzt wird.

spalten. Die ursprüngliche Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel $Al_2O_3\,3BaO\,.\,11H_2O$.

Analyse der aus Thonerdedibaryt, sowie einem käuflichen, 60 % Wasser enthaltenden Thonerdehydrat gewonnenen Präparate. Auf je 1 Mol. Al_2O_3 wurden 15,8 Mol. BaO verwendet.

42. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,3975 Grm. $BaSO_4$ und 0,0585 Grm. Al_2O_3.

43. Aus 10 Grm. Thonerdehydrat. 0,4775 Grm. Substanz gaben 0,4740 Grm. $BaSO_4$ und 0,0700 Grm. Al_2O_3.

44. Aus 15 Grm. Thonerdehydrat. 0,2750 Grm. Substanz gaben 0,2714 Grm. $BaSO_4$ und 0,0402 Grm. Al_2O_3.

45. Aus 45 Grm. Thonerdedibaryt. 0,9380 Grm. Substanz gaben 0,8982 Grm. $BaSO_4$ und 0,1302 Grm. Al_2O_3.

46. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,6202 Grm. Substanz gaben 0,5889 Grm. $BaSO_4$ und 0,0842 Grm. Al_2O_3.

47. Aus 3 Grm. Thonerdedibaryt. 0,4122 Grm. Substanz gaben 0,3850 Grm. $BaSO_4$ und 0,0553 Grm. Al_2O_3.

Gefunden:	**42.**	**43.**	**44.**
Al_2O_3	14,68 % = 1 Mol.	14,66 % = 1 Mol.	14,62 % = 1 Mol.
BaO	65,50 „ = 3,00 „	65,18 „ = 3,00 „	64,81 „ = 2,99 „
H_2O	(19,82) „ = 7,73 „	(20,16) „ = 7,89 „	(20,57) „ = 8,05 „

Eingekocht: über freiem Feuer.

Gefunden:	**45.**	**46.**	**47.**
Al_2O_3	13,88 % = 1 Mol.	13,58 % = 1 Mol.	13,42 % = 1 Mol.
BaO	62,88 „ = 3,04 „	62,35 „ = 3,09 „	61,33 „ = 3,08 „
H_2O	(23,24) „ = 9,56 „	(24,07) „ = 10,13 „	(25,25) „ = 10,79 „

Eingek.: üb. freiem Feuer; im Oelbade.

Während nach Pelouze (vgl. S. 407) je 1 Mol. Fe_2O_3 4 Mol. CaO zu binden vermag, scheidet sich eine barytreichere Substanz als Thonerdetribaryt auch aus solchen Lösungen nicht ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 dreissig und mehr Mol. BaO enthalten.

Die Präparate **43** und **44** wurden aus Flüssigkeiten dargestellt, worin sich Baryt in dem erwähnten Ueberschusse deshalb vorfand, weil von dem verwendeten, schwierig löslichen Thonerdehydrat nur ein geringer Theil aufgenommen worden war.

Man kann Thonerdetribaryt auch ohne Einkochen, durch Vermischen einer heissen Thonerdedibarytlösung mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem Barythydrat, zur Abscheidung bringen. Aber bei dem Versuche, die nach kurzer Zeit fein-

vertheilt ausfallende Substanz zu isoliren, wird sie durch das zur Beseitigung der grossen Menge überschüssigen Baryts erforderliche Wasser zum Theil zersetzt und enthält nachher auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 3 Mol. BaO.

Thonerdetribaryt besteht aus rundlichen Wärzchen, undeutlich-krystallinischen, nicht durchscheinenden, leicht zerreiblichen Krusten oder einem mattweissen Pulver. Abweichend von Thonerdemono- und -dibaryt, schmeckt der Thonerdetribaryt stark ätzend. In kaltem Wasser löst sich derselbe wenig, in 15 Theilen siedendem aber binnen Kurzem zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit.

Kocht man letztere nach dem Filtriren ein, so scheidet sich nicht wieder Thonerdetribaryt, sondern reiner Thonerdedibaryt in der bekannten Form ab.

48. Eine Lösung aus 15 Grm. des Thonerdetribaryts **46** und 7,5 Grm. Barythydrat lieferte Krystalle, von welchen 0,6084 Grm. 0,5708 Grm. $BaSO_4$ und 0,1250 Grm. Al_2O_3 gaben.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,55 %; BaO [61,32] 61,60 %.

Verhalten beim Erhitzen. — Grobgepulverter Thonerdetribaryt erleidet bei mässigem Erhitzen keine äusserlich wahrnehmbare Veränderung; durch starkes Glühen sintert er etwas zusammen.

Nach Tabelle I, C (S. 421) wird beim Erhitzen desselben auf 115° constantes Gewicht erzielt, welches sich auch erhält, wenn man die Temperatur um 10° erhöht.

Der Wassergehalt der hierbei zurückbleibenden Substanz beträgt aber nicht immer der Tabelle entsprechend 6,53 Moleküle; in anderen Präparaten bleibt etwas mehr Wasser gebunden.

49. 1,2577 Grm. des Präparates **45** mit 9,56 Mol. Wasser gaben 0,0818 Grm. = 6,50 % = 2,67 Mol. H_2O ab. Der Rückstand enthielt also noch 6,89 Mol. H_2O.

Muthmasslich existirt eine Verbindung von der bestimmten Zusammensetzung $Al_2O_3\,BaO\,.\,7\,H_2O$. Dass die bei 115° erhaltenen Rückstände etwas wasserärmer sind,

beruht vielleicht darauf, dass bei der Darstellung des verwendeten Thonerdetribaryts die von der Gefässwandung aus auf denselben wirkende Hitze (vgl. S. 413) auch etwas fester gebundenes Wasser abgespalten hat.

Das schwieriger entweichende Wasser des Thonerdetribaryts zeigt im Allgemeinen ein dem Wasser des Thonerdedibaryts analoges Verhalten. Einige Zeit auf 150° erhitzt gewesene Substanz enthält noch etwa 6 Mol. Wasser; Erhitzen auf 165° bewirkt aber rasch ein Herabsinken des Wassergehaltes bis auf weniger als 3 Moleküle. Nicht ganz 2 Mol. Wasser werden selbst bei 255° noch zurückgehalten.

Wie die schon beschriebenen Thonerdebarytverbindungen, entlässt auch der Thonerdetribaryt den sehr fest gebundenen Antheil seines Wassers, abweichend vom Barythydrat, beim Glühen sehr rasch.

Schmelzendes dichromsaures Kali treibt wieder nur eine seiner Temperatur entsprechende Menge Wasser aus. Von letzterem bleibt noch ein volles Molekül (die doppelte Menge wie bei Thonerdedibaryt) zurück, wenn nur eben zum völligen Schmelzen erhitzt wird.

50. Präparat **42** lieferte bei der Wasserbestimmung, Tabelle I, C, nach dreistündigem Erhitzen auf 255° einen Rückstand, welcher noch 4,59% = 1,83 Mol. Wasser enthielt. Durch Erhitzen von 0,3595 Grm. des Rückstandes mit dichromsaurem Kali

1) bis eben zum Schmelzen des letzteren entwichen 0,0085 Grm. = 2,01 % = 0,80 Mol. H_2O;
2) nach 5 Minuten dauerndem Schmelzen waren ausgetrieben 0,0108 „ = 2,55 „ = 1,02 „ „ ,
3) nach 10 Minuten dauerndem Erhitzen zur schwachen Rothgluth 0,0175 „ = 4,13 „ = 1,65 „ „ ,
4) nach kurzem Erhitzen bis zum Erweichen des Glases 0,0190 „ = 4,49 „ = 1,79 „ „ .

Einwirkung der Kohlensäure auf gelösten Thonerdetribaryt. — Leitet man Kohlensäure in eine heisse Lösung von Thonerdetribaryt, so bildet sich ein aus mikro-

skopischen, meist stumpfen Nadeln bestehender Niederschlag, in welchem sämmtliche Thonerde und fast aller Baryt enthalten sind.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdetribaryt. — Wie Thonerdedibaryt, so absorbirt auch Thonerdetribaryt erst beim beginnenden Glühen Kohlensäure einigermassen lebhaft. Je 1 Mol. Thonerdetribaryt vermag bei allmählicher Temperatursteigerung 2 Mol. Kohlensäure zu binden. Wasserfreie, durch Glühen etwas zusammengesinterte Substanz wird durch Kohlensäure nicht ganz so weit abgesättigt.

51. I. 2,3903 Grm. des Präparates **45** gaben 2,1198 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,01 Mol. CO_2.

II. 2,4060 Grm. des Präparates **45** gaben 2,1350 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,02 Mol. CO_2.

52. I. 0,3720 Grm. des entwässerten Präparates **42** gaben 0,4202 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,66 Mol. CO_2.

II. 0,4378 Grm. des entwässerten Präparates **42** gaben 0,4938 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,63 Mol, CO_2.

Verhalten des Thonerdetribaryts gegen Sauerstoff. — Bei der leichten Abspaltbarkeit von Baryt aus den daran reicheren Aluminaten fragte es sich, ob vielleicht Sauerstoff einen Theil des Baryts in Bariumsuperoxyd zu verwandeln vermöge.

Präparate, welche in Wasserstoff auf die zur Bildung von Bariumsuperoxyd günstigste Temperatur (s. weiter unten), wie auch stärker oder schwächer erhitzt gewesen sind, nehmen aber, wenn bei gleicher Temperatur Luft darüber geleitet wird, niemals an Gewicht zu; auch zeigt die qualitative Prüfung der Rückstände, dass eine Aufnahme von Sauerstoff nicht stattgefunden hat.

Bemerkungen zu Thonerde-Mono-, Di-, Tribaryt.

Die mit diesen Substanzen ausgeführten Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen sollten

besonders zeigen, ob die Verbindungen sich von einem Thonerdehydrat der Zusammensetzung $Al_2(OH)_6 = Al_2O_3 . 3H_2O$ durch Austausch von bezw. 2, 4, 6 At. Wasserstoff gegen 1, 2, 3 At. Barium oder von 1, 2, 3 Mol. Wasser gegen ebenso viele Mol. Baryt ableiten lassen. Man konnte vermuthen, dass in diesem Falle die in Frage stehenden Verbindungen vom Mono- zum Tribaryt bezw. 2, 1, 0 Mol. Wasser besonders fest gebunden halten würden.

Nun aber enthalten die Substanzen:

	$Al_2O_3BaO . 6H_2O$;	$Al_2O_3 2BaO . 5H_2O$;	$Al_2O_3 3BaO . 11H_2O$
1) an einigermassen schwer (über 115°) auszutreibendem Wasser:	fast 3 Mol.;	5 Mol.;	7 Mol.
2) an sehr schwer (über 250°) entweichendem Wasser:	fast 1 Mol.;	1 Mol.;	fast 2 Mol.
3) schliesslich an Wasser, welches beim Erhitzen mit dichromsaurem Kali, bis eben zum Schmelzen, noch zurückgehalten wird:	0 Mol.;	0,5 Mol.;	1 Mol.

Die Menge des fester gebundenen Wassers steigert sich also vom Thonerdemonobaryt zum Thonerdetribaryt, was mindestens nicht zu Gunsten der obigen Ableitung spricht.

Andererseits ist man aber auch nicht dazu berechtigt, die Thonerdebarytverbindungen vom Barythydrat unter der Annahme eines theilweisen Ersatzes von Wasserstoff durch Aluminium oder von Wasser durch Thonerde abzuleiten; denn das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen für sich und mit dichromsaurem Kali zeigt, dass wenigstens das sehr fest gebundene Wasser nicht durch Einfluss des Baryts zurückgehalten wird.

Im Allgemeinen erinnern die besprochenen Aluminate bezüglich der Eigenschaften des in ihnen enthaltenen Wassers an das Thonerdehydrat; doch lässt sich hier, wie in so vielen anderen Fällen, über die Vertheilung des Wassers bezw. seiner Bestandtheile im Molekül Bestimmtes nicht angegeben.

Tabelle I.

Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen.[1])

A. Thonerdemonobaryt.

Verwendet: Präp. 35 mit einem auf die Formel $Al_2O_3 BaO . 7 H_2O$ passenden Wassergehalt. Berechnet: 7 Mol. H_2O = 32,99 %, mithin 1 Mol. H_2O = 4,71 %.

Substanzmenge: 1,0038 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Luft:	110	2 Stdn.	0,1957	19,50	4,14	9,75
	110	1 „	0,2002	19,94	4,23	0,45
	110	2 „	0,2052	20,44	4,34	0,25
	110	1 „	0,2058	20,50	4,35	0,06
	120	1 „	0,2095	20,87	4,43	0,37
	120	1 „	0,2120	21,12	4,48	0,25
	130	2 „	0,2220	22,12	4,69	0,50
	130	6 „	0,2340	23,31	4,95	0,20
	130	1 „	0,2345	23,36	4,96	0,05
	145	1 „	0,2413	24,04	5,10	0,68
	160	2 „	0,2547	25,37	5,38	0,67
	160	3 „	0,2595	25,85	5,49	0,16
	160	1 „	0,2605	25,95	5,51	0,10
	165	1 „	0,2620	26,10	5,54	0,15
	175	2 „	0,2660	26,50	5,62	0,20
	175	6 „	0,2710	27,00	5,73	0,08
	200	2 „	0,2772	27,62	5,86	0,31
	200	1 „	0,2782	27,71	5,88	0,10
	220	3 „	0,2843	28,32	6,01	0,20
	230	1 „	0,2870	28,59	6,07	0,27
	250	2 „	0,2940	29,29	6,22	0,35
	250	1 „	0,2945	29,34	6,23	0,05

0,3750 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Wasserstoff.	Rgl. z. Erw. d. Gl.	5 Min.	0,0178	32,69	6,94	
		2 „	0,0193	32,97	7,00	

[1]) Bemerkungen s. S. 421.

B. Thonerdedibaryt.

Verwendet: Präp. 16 von der Zusammensetzung $Al_2O_3\,2\,BaO\,.\,5\,H_2O$.
Berechnet: 5 Mol. H_2O = 18,04 %, mithin 1 Mol. H_2O = 3,607 %.

I. Substanzmenge: 1,0032 Grm. II. Substanzmenge: 2,5137 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stde.
		Stdn.				
Luft.	125	2	—	—	—	—
	145	1	0,0034	0,34	0,09	0,34
	155	3	0,0514	5,12	1,42	1,60
	155	12	0,1157	11,53	3,20	0,53
	155	6	0,1187	11,83	3,28	0,05
	155	3	0,1200	11,96	3,32	0,04
	180	3	0,1242	12,38	3,43	0,14
	180	6	0,1260	12,56	3,48	0,03
	205	2	0,1287	12,83	3,56	0,13
	205	1	0,1300	12,96	3,59	0,13
	230	1	0,1337	13,33	3,69	0,37
	255	2	0,1382	13,78	3,82	0,22
	255	1	0,1407	14,03	3,89	0,25
	255	2	0,1422	14,17	3,93	0,07
	285	1/2	0,1427	14,22	3,94	
	N.z.Gl.	1/4	0,1467	14,62	4,05	
	„	1/4	0,1470	14,65	4,06	
	„	1/4	0,1492	14,87	4,12	
	Rgl.	1/4	0,1735	17,29	4,79	

0,4235 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Luft.	Z.Erw. d. Gl.	Min. 2	0,0045	18,17	5,04

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stde.
		Stdn.				
Luft.	125	2	—	—	—	—
	135	1 1/2	0,0010	0,04	0,01	0,03
	145	1 1/2	0,0027	0,11	0,03	0,05
	155	1 1/2	0,0312	1,24	0,34	0,76
	155	3	0,1875	7,46	2,07	2,07
	155	3	0,2610	10,38	2,88	0,97
	155	3	0,2759	10,98	3,04	0,20
	155	6	0,2885	11,48	3,18	0,08
	155	6	0,2960	11,78	3,26	0,05
	165	1 1/2	0,3050	12,13	3,36	0,24
	180	1 1/2	0,3147	12,52	3,47	0,26
	180	3	0,3157	12,56	3,48	0,01
	180	3	0,3182	12,66	3,51	0,03
	205	3	0,3255	12,95	3,59	0,10
	205	3	0,3269	13,00	3,61	0,02
	235	2	0,3309	13,16	3,65	0,08
	240	2	0,3392	13,49	3,74	0,17
	250	2	0,3412	13,57	3,76	0,04
	Rgl.	1/4	0,4329	17,22	4,77	

1,0620 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Wasserstoff.	Z.Erw. d. Gl.	Min. 2	0,0114	18,11	5,02

C. Thonerdetribaryt.

Verwendet: Präp. 42 von der Zusammensetzung $Al_2O_3 3BaO . 7{,}73 H_2O$.
Berechnet: 7,73 Mol. H_2O = 19,82 %, mithin 1 Mol. H_2O = 2,565 %.
Substanzmenge: 1,0000 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Luft.	115	2 Stdn.	0,0301	3,01	1,17	1,51	6,56
	115	1 „	0,0308	3,08	1,20	0,07	6,53
	115	2 „	—	—	—	—	—
	125	1 „	—	—	—	—	—
	135	2 „	0,0333	3,33	1,29	0,13	6,44
	150	1 „	0,0413	4,13	1,61	0,80	6,12
	165	2 „	0,1258	12,58	4,90	4,23	2,83
	165	3 „	0,1353	13,53	5,27	0,32	2,46
	165	1 „	0,1361	13,61	5,31	0,08	2,42
	170	1 „	0,1365	13,65	5,32	0,04	2,41
	180	2 „	0,1380	13,80	5,38	0,08	2,35
	180	6 „	0,1403	14,03	5,47	0,04	2,26
	185	1 „	—	—	—	—	—
	205	2 „	0,1423	14,23	5,55	0,10	2,18
	205	1 „	—	—	—	—	—
	225	3 „	0,1448	14,48	5,65	0,08	2,08
	235	1 „	0,1463	14,63	5,70	0,15	2,03
	255	2 „	0,1511	15,11	5,89	0,24	1,84
	255	1 „	0,1513	15,13	5,90	0,02	1,83
	0,4678 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:						
Wasserstoff.	Rgl.	5 Min.	0,0176	18,32	7,14		
	Z. Erw. d. Gl.	2 „	0,0253	19,72	7,69		

Bemerkungen. Für Temperaturen bis 300° kam ein mit Scheibler'schem Thermoregulator ausgestattetes Trockenschränkchen zur Verwendung. Die Temperaturangaben beziehen sich auf den Innenraum einer das letztere durchsetzenden Glasröhre, und zwar an der Stelle, wo das mit gepulverter Substanz beschickte Porcellanschiffchen sich befand.

Ein kurzer Verbrennungsofen diente zur Erzeugung höherer Temperaturen. Dieselben sind durch Abkürzungen bezeichnet, und zwar ist: N. z. Gl. = Nicht zum Glühen, D. Rgl. = Dunkel-Rothgluth, Rgl. = Rothgluth, H. Rgl. = Hell-Rothgluth, z. Erw. d. Gl. = der Temperatur, wo schwer schmelzbares Glas zu erweichen beginnt.

Während der Operation wurden Luft oder Wasserstoff, welche durch Natronkalk und Schwefelsäure von Kohlensäure und Wasser befreit waren, in langsamem Strom über die Substanz geleitet.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

8. Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen;

von

H. Ritthausen.

Die im Jahre 1868 von mir veröffentlichten Untersuchungen über die Eiweisskörper der Lupinensamen [1]) führten zur Gewinnung eines Eiweisskörpers, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich verschieden war nicht nur von den thierischen, sondern auch den bekannten pflanzlichen Proteïnsubstanzen, sehr grosse Aehnlichkeit zeigte mit der von mir aus bitteren und süssen Mandeln dargestellten Substanz und einen gleich hohen oder höheren Stickstoffgehalt als Glutin (thier. Leim) und der im Gluten (Kleber) enthaltene Pflanzenleim (Gliadin) besass; mit Rücksicht auf dies Stickstoffverhältniss nannte ich den Körper Conglutin. Ich hatte ihn, um es kurz anzugeben, in folgender Weise dargestellt. Das stark sauer reagirende Pulver der Samen (sie enthalten grössere Mengen Citronensäure, Oxalsäure und wenig Aepfelsäure) wurde mit der 6—8fachen Menge Wasser durchrührt, dann Kalilösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction hinzugesetzt, die hiernach erhaltene filtrirte oder decantirte Lösung mit Essigsäure gefällt, und der in reichlicher Menge entstandene, rasch zu einer dichten, klebrigen, zähflockigen Masse sich absetzende Niederschlag mit Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol gewaschen, mit Aether extrahirt u. s. w.; durch Wiederauflösen in mit Kalihydrat versetztem Wasser (1 : 1000), Filtriren, Fällen der filtrirten Lösung u. s. w. wurde die Substanz möglichst rein gewonnen. Die Ausbeute war beträchtlich, gelbe Lupinen gaben 15—33 pCt. trockne Rohsubstanz. [2])

---

[1]) Dies. Journ. **103**, 78—85; auch Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc., S. 188—203.

[2]) Eine Darstellung in grösserem Maassstabe ergab von 500 Pfd. Samen 110 Pfd. Rohprodukt = 22 pCt.

Für gereinigte aschefreie Substanz fand ich als mittlere Zusammensetzung (N mittelst Natronkalkverbrennung):

C = 50,83; H = 6,92; N = 18,33; S = 0,91; O = 23,24 pCt.

Bei Bestimmung des N-Gehalts verschiedener, aus den Rohprodukten dargestellter, möglichst reiner Präparate wurden 17,77, 17,87, 18,12, 18,33 pCt., für weniger reine 17,61, 17,58 pCt. N gefunden (sämmtlich berechnet auf aschehaltige Substanz).

Bezüglich des Verhaltens des Conglutins zu Salzlösungen ergaben die früheren Untersuchungen, dass es in Lösungen bis zu 1% Salzgehalt in geringer Menge nur löslich ist, in den Flüssigkeiten jedoch, aus welchen das Rohprodukt gefällt ist und die den grössten Theil des Kaliumphosphats, Chlorkaliums, der Citronen-, Aepfel- und Oxalsäure (als Kalisalze) enthalten, beträchtliche Mengen davon gelöst bleiben, ebenso auch in den Mutterlaugen des aus Lösungen des Roh-Conglutins gefällten reineren Präparates; Kupfersalzlösungen erzeugten in diesen Mutterlaugen bedeutende Niederschläge kupferhaltiger Proteïnsubstanz, und sofern diese ebenfalls für Conglutin angesehen wird, wäre damit zum Mindesten erwiesen, dass die Fällung bei Gegenwart von Salzen unvollständig ist, und ein nennenswerther Theil des Körpers gelöst bleibt.

Ueber das vor einiger Zeit erst untersuchte Verhalten zu concentrirteren Salzlösungen habe ich in diesem Journal [2] 24, 221—224 vorläufige Mittheilungen gemacht. Die Versuche zeigen, dass sowohl von den rohen, als auch den gereinigten, nach dem in Kürze bezeichneten Verfahren dargestellten Conglutinpräparaten in 5proc. Kochsalzlösung von gewöhnlicher Temperatur (ebenso in Lösungen von KCl, $CaCl_2$, NH_4Cl u. a. m.), ein sehr grosser Theil gelöst wird, ein geringerer Theil davon jedoch unlöslich ist, dass diese Substanzen demnach in zwei von einander verschiedene Proteïnkörper zerlegt werden.

Ich führte daselbst bereits die Resultate einer Bestimmung des quantitativen Verhältnisses der Gemengtheile für Roh-Conglutin an, und zwar: 1) Menge der aus der Salz-

wasserlösung durch Zusatz von Wasser (4—5faches Volum); 2) der durch schwefelsaures Kupfer zur Mutterlauge von 1) gefällten Substanz, und 3) Menge der unlöslichen Substanz (durch Auflösen in Kaliwasser, Filtriren etc. gereinigt) nebst Verlust und verunreinigende Materien.

1) = 52,9 pCt.
2) = 14,3 „ } 82,1 pCt.
3) = 15,8 „
4) = 17,9 „ (Verlust und Verunreinigungen.)

Eine spätere Bestimmung ergab für 1 u. 2 = 62,5 pCt.

Für gereinigte Präparate (s. oben): a) Substanz, enthaltend 18,06 pCt. N, aschefrei 18,36 pCt. N; b) Substanz, enthaltend 17,6 pCt. N; c) Substanz mit 17,8 pCt. N (b. und c. für aschehaltige Substanz) fand ich:

	a.	b.	c.
1)	61,7	23,4	44,9
2)	7,0	13,9	12,5
3)	29,0	60,4	37,8
Verlust	2,3	2,3	4,8

Die in Salzwasser unlöslichen Rückstände dieser letzteren Präparate lösten sich in Kaliwasser vollständig, ohne wesentliche Trübung auf, so dass sie nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet, direct gewogen werden konnten.

Das Mengenverhältniss der löslichen und unlöslichen Proteïnsubstanz ist in der Art verschieden, dass in den stickstoffreicheren Präparaten der lösliche, in den stickstoffärmeren der unlösliche Proteïnkörper vorwaltet.

A. Die salzlösliche Proteïnsubstanz.

Durch Zusatz der 4—5fachen Menge Wasser zur Salzwasserlösung wird eine bedeutende Menge Substanz in dichten Flocken abgeschieden, die sich rasch zu Boden setzen und zu einer zähschleimigen, klebrigen, etwas gelb oder bräunlichgelb gefärbten, klaren oder wenig trüben Masse zusammenfliessen; ein anderer Theil bleibt, die Lösung milchig trübend, suspendirt, setzt sich aber bei längerer Ruhe grösstentheils ab; in der etwa 1% Salz enthaltenden Mutterlauge

findet man danach noch eine nicht unbedeutende Menge gelöst, und wird durch weiteren Zusatz von Wasser, obwohl starke Trübung eintritt, nichts mehr gefällt. Die Menge der gelösten Substanz steht im Verhältniss zur Salzlösung.

Die Fällung, nach dem Waschen mit Wasser mit Alkohol übergossen, erhärtet bald und verwandelt sich in eine anfangs noch zähe, danach aber bröckliche, krümelnde Masse[1]), welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure als gelblich gefärbte, weisse, glanzlose (nur grössere Stücke zeigen auf den Bruchflächen Glasglanz), leicht zum feinsten Pulver zerreibliche Substanz erhalten wird.

Ihre Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen festgestellt, und hierzu verwandt:

1) Präparat aus Rohconglutin;
2) Präparat aus in der älteren Weise gereinigtem Conglutin, und zwar: a) aus Conglutin mit 18,06 % N und 1,67 % Asche, aschefrei 18,36 % N; b) aus einem solchen mit 17,6 % N (Aschegehalt nicht bestimmt, s. S. 424);
3) Präparat aus Präparat 1) durch Auflösen in Kaliwasser, Fällen mit Essigsäure und Lösung des Niederschlags in 5proc. Salzwasser u. s. w. dargestellt.

Die Substanzen wurden zur Analyse stets bei 125° bis 130° getrocknet.

1) 0,3119 Grm. gaben 0,5649 Grm. CO_2 und 0,1893 Grm. H_2O.
0,2819 „ „ 0,5124 „ „ „ 0,1714 „ „
0,3154 „ „ 0,5721 „ „ „ 0,2058 „ „
(Verbrennung mit chromsaurem Blei).
0,2474 „ „ 39,000 Ccm. N bei 21° und 759 Mm.
1,0353 „ „ 0,065 Grm. $BaSO_4$.
0,7581 „ „ 0,0065 „ Asche.

[1]) Um sie in möglichst fein zertheiltem Zustande zu erhalten, muss nach dem Aufgiessen des Alkohols mit dem Glasstabe gut durchgerührt werden; grössere Stücke sind durch Druck leicht zu zerkleinern; die an den Glaswänden festsitzende Substanz lässt sich, mit Alkohol benetzt, mittelst eiserner Spatel abkratzen. Man fällt am besten in starkwandigen Glasgefässen.

2a) 0,2200 Grm. gaben 0,4008 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O.
0,2576 „ „ 41,08 Ccm. N bei 16,4° und 759 Mm.
0,8167 „ „ 0,057 Grm. $BaSO_4$.
0,6221 „ „ 0,0066 „ Asche.
2b) 0,2739 „ „ 0,4983 „ CO_2 und 0,1736 Grm. H_2O.
0,2713 „ „ 43,87 Ccm. N bei 16,8° und 747 Nm.
0,8520 „ „ 0,072 Grm. $BaSO_4$.
0,7189 „ „ 0,0071 „ Asche.
3) 0,2642 „ „ 0,4852 „ CO_2 und 0,1687 Grm. H_2O.
0,2596 „ „ 40,09 Ccm. N bei 14,4° und 768 Mm.
0,8781 „ „ 0,0473 Grm. $BaSO_4$.
0,2660 „ „ 42,18 Ccm. N bei 15,9° und 753 Mm.
0,5424 „ „ 0,0016 Grm. Asche.

Hieraus berechnet sich:

	1.			Mittel.	2.		3.	
					a.	b.		
C	49,40	49,57	49,47	49,48	49,686	49,616	50,09	—
H	6,74	6,75	7,25	6,75	6,920	7,02	7,09	—
N	—	17,91	—	17,91	18,52	18,45	18,32	18,31
S	—	0,86	—	0,86	0,96	1,16	0,74	—
Asche	—	0,857	—	0,86	1,06	1,00	—	0,295

Aschefrei:

	1.	2.			3.	
		a.	b.	Mittel.		
C	49,90	50,21	50,11	50,16	50,23	—
H	6,81	7,00	7,06	7,03	7,11	—
N	18,06	18,71	18,63	18,67	18,37	18,36
S	0,86	0,97	1,17	1,07	0,74	—
O	14,37	23,11	23,03	23,07	23,55	—

Der Besprechung dieser analytischen Ergebnisse, sowie der Eigenschaften des Körpers glaube ich noch Angaben über Zusammensetzung und Beschaffenheit einiger direct aus Samen mittelst Salzlösung dargestellter Substanzen vorausschicken zu müssen.

B. Die salzlöslichen Proteïnsubstanzen aus Samen gelber und blauer Lupinen.

Zur Extraction mittelst 5proc. Salzwasser wandte ich das fein gemahlene Pulver der Samen sowohl in unverändertem Zustande, als auch zuvor mit Aether entfettet an. Bei der Behandlung der gelben Lupinen mit Aether wurden die nach

jedesmaligem Durchschütteln aufgeschwemmten feinsten Theilchen mit der Aetherfettlösung abgegossen und für sich gesammelt; sie bildeten nach dem Trocknen eine feinpulverige, mehlige gelblich-weisse Masse, die wegen ihres hohen Gehaltes an Proteïnkörpern Klebermehl genannt sein mag.

Dies Klebermehl enthielt, bei 120° getrocknet (9,66 % Trockenverlust) 10,84 % N oder 59,6 % Proteïnsubstanz (10,84 × 5,5) und 4,41 % Asche.

Die Salzwasserlösungen von unveränderten, wie auch von entfetteten Lupinen klären sich nach Zusatz von Wasser langsam, so dass man mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen lassen muss, um möglichst viel an Fällung zu erhalten; diese aber, ebenso die Fällung aus Lösungen von Klebermehl, ist im Wesentlichen von der Beschaffenheit des Niederschlags aus den Lösungen der älteren Conglutinpräparate, nur gemischt mit einem flockig sich ausscheidenden Körper, sie kann demnach nicht für eine reine Substanz gehalten werden.

Zugleich wurden einige Präparate durch Behandlung der Lupinen mit Kaliwasser (Kalilösung zu dem in viel Wasser aufgeschwemmten Pulver bis zur bleibenden alkalischen Reaction), Filtriren, Fällen mit Essigsäure u. s. w. dargestellt, um ihre Zusammensetzung mit der der anderen, mittelst Salzwasser dargestellten Substanzen zu vergleichen.

1. Substanzen aus Klebermehl:

a) mittelst Salzwasser (5 % NaCl);

b) mittelst Kaliwasser.

	a.[1])	b.[2])	Aschefrei. a.	b.
C	49,68	49,12	50,40	50,22
H	6,88	6,78	7,00	6,93
N	18,05	17,69	18,34	18,09
Asche	1,60	2,20		
S	nicht best.	—	O + S = 24,26	24,76

[1]) 0,2770 Grm. gaben 0,4973 Grm. CO_2 und 0,1692 Grm. H_2O.
0,2901 „ „ 43,92 Ccm. N bei 12,1° und 764 Mm.
0,7148 „ „ 0,0115 Grm. Asche.

[2]) 0,2458 „ „ 0,4427 „ CO_2 und 0,1501 Grm. H_2O.
0,3017 „ „ 44,72 Ccm. N bei 12,2° und 765 Mm.
0,7593 „ „ 0,0167 Grm. Asche.

Der Unterschied zwischen beiden Präparaten ist, wie man sieht, sehr gering, wenn die Zusammensetzung für aschefrei verglichen wird.

Die Gehalte des Klebermehls an Proteïnsubstanz fand ich, wie folgt, bei Extraction

	mit Salzlösg.	mit Kaliwasser.	Proteïn, ber. aus dem gef. N (S. 427).
Gefällt durch Wasser	28,36 %	43,90 % (gefällt durch Essigsäure)	
„ „ Cu-Lösung in der Mutterlauge	15,61 „	5,28 „	
	43,97 %	49,18 %	59,6 %

und geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass ein beträchtlicher Theil N in anderen, als Proteïnverbindungen, darin vorhanden ist.

2. Substanzen aus gepulverten gelben Lupinen.

a) Präparat aus rohem Pulver mittelst Salzwasser;
b) desgl., nach der Fällung sofort in Kaliwasser gelöst und aus der Lösung mit Essigsäure gefällt;
c) desgl., aus fettfreiem Pulver, das zuvor mit Wasser extrahirt ist[1]), mit Kaliwasser.

	a.	b.	c.[2])		Aschefrei. a.	b.	c.
C	49,85	49,71	49,94		50,58	50,26	50,66
H	6,96	6,81	6,88		7,06	6,89	6,98
N	17,78	18,08	17,94		18,04	18,28	18,20
S	nicht best.	1,00	0,90	S	24,32	1,01	0,91
Asche	1,45	1,11	1,42	O		23,56	23,25

[1]) In Wasser lösen sich, wie ich schon früher bemerkte, ausser einem grossen Theil der Salze und anderer Bestandtheile auch kleine Mengen Proteïnsubstanzen auf; die Lösung giebt die bekannten Proteïnreactionen, und mit wenig Kupfervitriol und Kali eine violettblaue Flüssigkeit. Die von Vines beobachtete sogenannte Biuretreaction vermochte ich in keinem Falle zu bestätigen. Alkohol fällt daraus eine sehr unreine, zu Untersuchungen völlig ungeeignete Substanz.

[2]) a. 0,2890 Grm. gaben 0,5283 Grm. CO_2 und 0,1811 Grm. H_2O.
0,283 „ „ 42,93 Ccm. N bei 15,4° und 762,5 Mm.
0,8335 „ „ 0,0121 Grm. Asche.

Die aus Salzwasserlösung gefällte Substanz a. wurde durch Auflösen in Kaliwasser (sie löste sich leicht und völlig klar darin auf), Fällen mit Essigsäure u. s. w. in reinerem Zustande, reicher an Stickstoff, ärmer an Kohlenstoff, gewonnen (Substanz b), und zeigte sich dann nur wenig verschieden von dem durch Behandlung des Lupinenpulvers mit Kaliwasser dargestellten Präparat C.

Die Substanz b löste sich aber auch in Salzwasser grösstentheils wieder auf; eine Bestimmung ergab, dass nur 7,7 % davon ungelöst zurückblieben, während die Substanz c. hierbei 15,8 % Rückstand gab, also 84,2 pCt. in Salzwasser lösliche Proteïnsubstanz.

Aus diesem Verhalten darf wohl der Schluss gezogen werden, dass die salzlösliche N-reiche Proteïnsubstanz der Lupinen durch Auflösen in Kaliwasser weder in ihrer Zusammensetzung, noch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln Veränderungen erleidet und der nach Behandlung mit Kaliwasser in Salzlösung unlösliche Körper verschieden ist von dem N-reichen, was auch die weiterhin mitzutheilenden Untersuchungen desselben darthun.

In welchen Mengen die gefällten Proteïnsubstanzen bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel aus gelben Lupinen erhalten werden, wird durch folgende Bestimmungen veranschaulicht. Es gaben

	Rohe Lupinen		Entfettet und mit Wasser extrahirt	
	Salzwasserlösg.	Kaliwasserlösg.	Salzwasserlösg.	Kaliwasserlös.
a)	12,00 %	23,7 %	19,9 %	30 %
b)	11,70 „			

Niederschlag durch Wasser oder Essigsäure (Kaliwasserlösung), und beweisen diese Zahlen, dass mit Anwendung

---

b. 0,2818 Grm. gaben 0,5137 Grm. CO_2 und 0,1728 Grm. H_2O.
0,2844 „ „ 43,18 Ccm. N bei 13,5° und 768 Mm.
0,8852 „ „ 0,1644 Grm. $BaSO_4$.
0,7577 „ „ 0,0084 „ Asche.
c. 0,2714 „ „ 0,4970 „ CO_2 und 0,1679 Grm. H_2O.
0,2904 „ „ 43,41 Ccm. N bei 12,6° und 767 Mm.
0,8622 „ „ 0,0568 Grm. $BaSO_4$.
0,7675 „ „ 0,0109 „ Asche.

von Kaliwasser viel grössere Mengen Proteïnsubstanzen zu gewinnen sind, als mit Salzwasser.

Aehnliche Resultate erhielt ich bei Untersuchung der

3. Substanzen aus blauen Lupinen.

Zunächst untersuchte ich ein von meinen früheren Arbeiten herstammendes Präparat auf sein Verhalten zu Salzlösung; es ergab sich, dass sich ein allerdings nur geringer Theil desselben darin löste, der grössere Theil ungelöst blieb. Zugleich wurde Salzwasserlösung von gepulverten frischen Samen dargestellt, und verhielt sich diese, gleich der aus dem erwähnten Präparat, wie die Lösungen von gelben Lupinen: Wasser fällte daraus einen Proteïnkörper von derselben Beschaffenheit, wie die Substanz aus Salzwasserlösung von gelben Lupinen oder den älteren Conglutinpräparaten von diesen Samen. Die Zusammensetzung ist folgende:

a) Substanz aus dem Conglutinpräparat blauer Lupinen;
b) Substanz von frischen Samen.

			Aschefrei.	
	a.[1])	b.[1])	a.	b.
C	49,16	50,03	49,90	50,39
H	6,70	6,90	6,80	6,94
N	17,82	18,11	18,09	18,22
S	—	0,48	S | 25,21	23,96
Asche	1,51	0,62	O |	0,49

Sie ist demnach für beide Präparate nicht wesentlich verschieden von der Zusammensetzung der gleichen Substanz aus gelben Lupinen (S. 428), und zeigt Substanz b. fast genau dieselben Zahlenverhältnisse, wie die reinsten, unter A. bezeichneten Materien, nur der Gehalt an Schwefel ist wesentlich

---

[1]) a. 0,2840 Grm. gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,1713 Grm. H_2O.
0,2976 „ „ 45,11 Ccm. N bei 17,3° und 771 Mm. oder 0,05303 Grm. N.
0,7838 „ „ 0,0118 Grm. Asche.
b. 0,2418 „ „ 0,4436 „ CO_2 u. 0,1502 Grm. H_2O.
0,2401 „ „ 36,5 Ccm. N bei 13,5° und 768 Mm. = 0,04348 Grm. N.
0,8449 „ „ 0,0300 Grm. $BaSO_4$ = 0,004119 Grm. S.
0,7220 „ „ 0,0045 „ Asche.

geringer. Schon bei Untersuchung des Eiweisskörpers der süssen und bitteren Mandeln habe ich aber dargethan, dass Proteïnstoffe von nahezu gleichem Gehalt an C, H und N doch ungleich grosse Mengen S enthalten, so dass die Annahme von S-reichen und S-armen Modificationen derselben Substanz nicht ganz ungerechtfertigt erscheint.

C. Die salzlöslichen Proteïnsubstanzen der Mutterlaugen von A und B.

Als das am meisten geeignete Fällungsmittel für die in diesen Mutterlaugen zurückbleibenden Proteïnsubstanzen erwies sich nach vielen Versuchen Lösung von schwefelsaurem oder auch essigsaurem Kupfer, welche zugesetzt, sofort einen beträchtlichen hell-grünlichblauen Niederschlag erzeugt. Derselbe setzt sich bei Salzwasser-Mutterlaugen in kurzer Zeit ab, verdichtet sich zu einer krümlichen, wenig voluminösen Masse von blaugrüner Farbe, die nach dem Abfiltriren mit Wasser, zuletzt aber mit Spiritus und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ein dichtes oder lockeres hellblaues Pulver bildet. Die Proteïnsubstanz wird beinahe vollständig gefällt; gleichzeitiger Zusatz einer dem Kupferoxydgehalt der Cu-Lösung genau entsprechenden Menge Kalilauge bewirkt allerdings vollständige Fällung, doch ist der Niederschlag, da auch sonstige in der Lösung vorhandene Körper als Cu-Verbindungen gefällt werden, weniger rein und überdies sehr voluminös, daher ich meist mit Kupferlösung allein fällte.

Die Mutterlaugen von Rohconglutin oder von aus Samen bereiteten Lösungen gefälltem Conglutin, gaben, gleichviel ob Salzwasser oder Kaliwasser angewandt wurde, stets unreine Niederschläge mit Cu-Salzlösungen, und enthalten diese ausser reichlichen Mengen Phosphorsäure unter Anderem auch Oxalsäure, Citronensäure u. dgl. m.

In sehr verdünnter Kalilauge lösen sich alle diese Cu-Niederschläge, sobald sie nicht grössere Mengen Kupferoxyd (in Folge der Anwendung zu grosser Mengen Kupferlösung bei Zusatz von Kalilauge), Phosphorsäure und andere Substanzen enthalten (wie z. B. die zuletzt erwähnten Fällungen),

frisch oder getrocknet leicht und ohne Rückstand auf mit schön violettblauer Farbe, Säuren bis zur Neutralität zugesetzt fällen sie unverändert wieder aus. Ebenso leicht aber werden sie von Kalkwasser oder von Wasser unter Zusatz von fein zertheiltem Kalkhydrat zu einer violettblauen Flüssigkeit gelöst, unverändert, ohne eine Spur Ammoniak zu entwickeln, und unverändert daraus durch Essigsäure wieder gefällt; da hierbei manche der gefällten verunreinigenden Substanzen, z. B. Oxalsäure, Phosphorsäure u. a. m. (darunter auch N-haltige Substanzen) in schwerlösliche Verbindungen übergehen und danach durch Filtration leicht entfernt werden können, so wandte ich dies Verhalten zur Darstellung reiner oder möglichst reiner Verbindungen mit Kupferoxyd an. Die zu lösenden frischen oder getrockneten fein gepulverten Niederschläge wurden im Mörser mit Wasser zu feinem, dünnen Brei zerrieben, darauf feinpulveriger Kalk aus carrarischem Marmor in kleinen Portionen nach und nach unter stetem Reiben zugesetzt, bis die grünblauen Flocken verschwunden waren, die Lösungen dann rasch filtrirt[1]) und das Filtrat nach starker Verdünnung mit Wasser mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisirt. Den Niederschlag wusch ich zuerst mit Wasser, dann mit Spiritus und Alkohol. Bei dieser Auflösung geht eine bedeutend grössere Menge Kalk in die Flüssigkeit über, als dem Löslichkeitsverhältniss für Wasser entspricht, und wird demnach zum Neutralisiren weit mehr Säure erfordert, als ein gleiches Volum Kalkwasser bedürfen würde. Es beruht dies ohne Zweifel auf der Fähigkeit der Pflanzen-Proteïnkörper, verschiedene Oxydhydrate in reichlicher Menge zu lösen, ohne Zersetzung zu erleiden, wie ich das früher schon für Kupferoxydhydrat dargethan habe, das unter Mitwirkung von Kali oder Natron in Mengen von 15—20 Thln. auf 100 Thle. Proteïnsubstanz gelöst wird.[2])

[1]) Selbst grössere Mengen des Cu-Niederschlages werden in der Zeit von 10—15 Minuten gelöst und entstehen sehr concentrirte Lösungen, die erst nach Zusatz von viel Wasser gefällt werden können.

[2]) Dies. Journ. [2] **5**, 215, u. **7**, 361.

Beim Lösen der Kupferniederschläge aus Mutterlaugen gereinigter Conglutinpräparate mittelst CaO_2H_2 bleibt ein geringer, aus solchen von Rohconglutin oder von aus Samen bereiteten Lösungen dagegen ein beträchtlicher, Oxalsäure, Phosphorsäure etc. enthaltender Rückstand.

Ueber die Menge des Cu-Niederschlages oder der fällbaren Proteïnsubstanz geben die auf S. 424 angeführten Resultate von Bestimmungen genügenden Aufschluss.

Die folgenden Analysen beweisen, dass der durch Kupferlösung gefällte Proteïnkörper mit dem durch Wasser gefällten identisch und die Annahme von Phosphorsäure-haltigen Stickstoffverbindungen in den Lösungen wenig wahrscheinlich ist.

1) Cu-Niederschlag aus einer von gelben Lupinen mit Kaliwasser bereiteten Lösung, nach Ausfällung mit Essigsäure, durch Cu-Lösung und Kali[1]);
2) dasselbe, mittelst CaO_2H_2 gelöst und Essigsäure gefällt[2]);
3) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung von Rohconglutin (S. 424);
4) und 5) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung von gereinigten Conglutinpräparaten;

---

[1]) Präparat von meinen früheren Untersuchungen.

[2]) Der bei dieser Lösung verbleibende, noch Proteïn-Cu-Verbindungen enthaltende Rückstand wurde mit Wasser, dann zur Lösung von CaO_2H_2 und phosphorsaurem Kalk mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Er hatte danach die Zusammensetzung:

C	38,55	aschefrei	48,86
H	5,29		6,71
N	14,29		18,11
Glührückstand	21,11	S + O	26,32
Mit CuO	12,98		
P_2O_5	6,24		

und waren in 100 Thln. Glührückstand enthalten: CuO 60,16 %, P_2O_5 29,56 %, d. i. 3,63 CuO auf 1 P_2O_5. Sonach bestand diese ungelöst gebliebene Masse aus einem Gemenge von Conglutin-CuO mit phosphorsaurem und oxalsaurem Kupfer, welche letzteren durch CaO_2H_2 nicht zersetzt worden sind. Auf eine nähere Beziehung der Phosphorsäure zur Proteïnsubstanz kann aus dem hohen Gehalt an Phosphorsäure, die als phosphorsaures Kupfer gefällt war, nicht geschlossen werden.

6) und 7) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung, 4) und 5) mittelst $Ca(OH)_2$ gelöst, mit Essigsäure oder Salzsäure gefällt.

	1.	2.[1])	3.[1])	4.	5.	6.	7.
C	—	41,54	44,60	—	—	46,57	47,37
H	—	5,75	6,12	—	—	6,46	6,31
N	14,79	15,68	16,57	17,49	17,67	17,75	17,84
S	—	—	1,12	—	—	—	1,06
Glührückstand	19,62	15,01	8,97	4,63	4,08	7,29	6,39
CuO u. Asche mit P_2O_5			(3,85)				

Für CuO und aschefreie Substanz berechnet sich hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	—	48,88	48,99	—	—	50,23	50,60
H	—	6,77	6,70	—	—	6,96	6,74
N	18,40	18,45	18,20	18,43	18,42	19,14	19,05
S	—	25,90	1,23	—	—	23,67	1,13
O	—		24,88	—	—		22,48

Ein Blick auf diese analytischen Resultate genügt, um zu überzeugen, dass der in den Fällungsmutterlaugen in Lösung verbleibende Proteïnkörper identisch ist mit dem durch Wasser (oder Säure) gefällten und folgt daraus, dass derselbe auch in sehr verdünnten Salzlösungen in beträchtlichem Masse löslich ist, die Fällung durch Wasser in Salzwasserlösungen oder durch Säure in Kaliwasserlösungen stets unvollständig bleiben muss. Die Annahme, dass diese Fällungsmutterlaugen noch andere, von den gefällten verschiedene Proteïnstoffe enthalten, wird hierdurch widerlegt.

Von den vorstehend mitgetheilten einzelnen Versuchsresultaten mögen die folgenden noch besonders hervorgehoben werden.

1. Die Lupinen enthalten in grosser Menge einen verhältnissmässig C-armen und N-reichen Proteïnkörper, welcher nach Analyse der reinsten (aus dem früheren, gereinigten

[1]) Beide Präparate enthielten noch Oxalsäure (und vielleicht Citronensäure), welche aus drei nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure als unlösliches oxalsaures Kupfer und daraus durch Schwefelwasserstoff als freie Säure gewonnen wurde.

Conglutin) dargestellten Präparate eine, dem als Conglutin bezeichneten Körper sehr ähnliche Zusammensetzung hat (S. 427):

			(Conglutin, früher dargestellt.)
C	=	50,16	50,84
H	=	7,03	6,92
N	=	18,67	18,33
S	=	1,07	0,91
O	=	23,07 [1])	23,24

2. Derselbe löst sich in 5procentigem Kochsalzwasser bei Zimmertemperatur leicht und vollständig und wird aus dieser Lösung durch Wasser (4 bis 5faches Volumen) grösstentheils, doch nicht vollständig gefällt, 10—20 pCt. bleiben gelöst.

3. Ebenso leicht löst er sich in Wasser, dem sehr geringe Mengen Kalilauge zugesetzt sind, ohne Zersetzung oder Aenderung in seinen Eigenschaften, insbesondere in seinen Löslichkeitsverhältnissen zu erleiden; aus dieser Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure gefällt, verhält er sich gegen Kochsalzwasser wie vorher. Aus der Lösung in kalihaltigem Wasser wird durch Neutralisiren mit Säuren eine grössere Menge davon gefällt, als in der Salzlösung durch Wasser.

4. Die in der Salzwasser-Mutterlauge zurückbleibende Substanz wird durch Kupfersalzlösungen als CuO-haltige Verbindung, welche in verdünntem Kali oder mit CaO_2H_2 versetztem Wasser unverändert löslich und durch Säuren daraus fällbar ist, grösstentheils abgeschieden.

5. Die bisher als Conglutin der Lupinen bezeichnete Substanz wird durch Behandlung mit Salzlösung in 2 von einander verschiedene Proteïnkörper zerlegt, enthält aber den darin löslichen meist in weit grösserer Menge als den nicht löslichen.

6. Auch die mittelst Salzlösung aus Samen oder aus Rohconglutin dargestellten Substanzen sind nicht rein, sondern Gemenge dieser 2 verschiedenen Proteïnkörper, welche durch

[1]) Dieser Zusammensetzung würde die Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{15})_3S$ entsprechen; procentisch berechnet sich daraus C = 50,34; H = 7,05; N = 18,69; O = 22,88; S = 1,02.

Lösen in Kaliwasser, Fällen mit Säure und Wiederauflösen in Salzwasser von einander getrennt werden können.

Bezüglich der Eigenschaften des stickstoffreichen Proteïnkörpers ist noch folgendes ergänzend hinzuzufügen. Ausser in 5procentigem Salzwasser löst er sich sehr leicht in concentrirterer, selbst in gesättigter Kochsalzlösung von Zimmertemperatur, und verbleibt alsdann bei noch nicht reinen Präparaten die andre Proteïnsubstanz grösstentheils als unlöslicher Rückstand, der durch Lösen in Kaliwasser etc. leicht zu reinigen ist.

Erhitzt, schmilzt derselbe bei wesentlich niederer Temperatur als andere Eiweisskörper und bildet darnach eine flüssige, stark schäumende, sich zersetzende Masse; Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Die gefundene Zusammensetzung erinnert sehr an die des Glutins, des thierischen Leims, wie eine Zusammenstellung zeigt:

	Glutin.	Subst. aus Lupinen.
C	50,03	50,16
H	6,64	7,03
N	18,31	18,67
S	25,02	1,07
O		23,07

Da die eigenthümliche, von der mancher andern Proteïnkörper doch sehr abweichende Zusammensetzung eine Benennung sehr wünschenswerth erscheinen lässt, so halte ich den Namen Conglutin jetzt noch für den am meisten passenden; anderes, als Aehnlichkeit mit Glutin in der Zusammensetzung, soll damit nicht ausgedrückt sein.

D. Die salzunlösliche Proteïnsubstanz — Legumin.

Diese Substanz aus den älteren Conglutinpräparaten löst sich leicht in Kaliwasser und fällt beim Zusatz von Säuren daraus in käsigen Flocken; der salzunlösliche Rückstand der reineren Präparate giebt eine völlig klare oder nur wenig getrübte, der von Rohconglutin dagegen eine sehr trübe Lösung, welche filtrirt werden muss, um reine Substanz zu fällen. Mit Alkohol entwässert und über Schwefel-

säure getrocknet, wird sie als weisse, lockere, amorphe, voluminöse, leicht zu pulvernde Substanz, ähnlich dem Legumin, erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist von der des Conglutins völlig verschieden, wie die folgenden Analysen zeigen.

1) Substanz aus Rohconglutin durch Auflösen in Kaliwasser und Filtriren der Lösung gereinigt.
2) Substanz aus reinerem (älteren) Conglutin (18,06, aschefreie 18,33 pCt. N).
3) Substanz aus reinem gleichen Präparat (17,8% N aschehaltig).
4) Substanz aus in Kochsalzlösung gelöstem, durch Wasser gefällten Conglutin (von Rohconglutin).
5) Substanz aus dem älteren Präparat aus blauen Lupinen.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	51,346	50,51	50,80	50,91	51,06
H	6,88	6,82	6,89	6,88	7,01
N	17,31	17,26	17,50	17,37	17,41
S	0,587	—	—	—	—
Asche	0,634	1,00	1,09	0,554	0,634

Die Berechnung auf aschefreie ergiebt:[1])

---

[1]) 1) 0,3127 Grm. gaben 0,5887 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O.
0,2634 „ „ 40,14 Ccm. N bei 20,5° und 757 Mm. = 0,045605 Grm. N.
1,0180 Grm. gaben 0,432 Grm. $BaSO_4$ = 0,00593 Grm. S.
0,7090 „ „ 0,0045 „ Asche.

2) 0,2486 „ „ 0,4604 „ CO_2 und 0,1527 Grm. H_2O.
0,2651 „ „ 39,35 Ccm. N bei 16,2° und 759 Mm. = 0,04575 Grm. N.
0,5917 Grm. gaben 0,0059 Grm. Asche.

3) 0,2602 „ „ 0,4847 „ CO_2 und 0,1614 Grm. H_2O.
0,2808 „ „ 42,38 Ccm. N bei 16,1° und 757 Mm. = 0,04916 Grm. N.
0,6801 Grm. gaben 0,0074 Grm. Asche.

4) 0,2600 „ „ 0,4853 „ CO_2 und 0,1609 Grm. H_2O.
0,2587 „ „ 38,83 Ccm. N bei 16,1° und 757 Mm. = 0,04505 Grm. N.
0,5773 Grm. gaben 0,0032 Grm. Asche.

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C	51,67	51,02	51,36	51,19	51,39	51,36
H	7,05	6,90	6,96	6,91	7,05	6,97
N	17,42	17,43	17,70	17,46	17,52	17,50
S	0,59	24,65	23,98	24,44	24,04	0,59
O	23,27					23,58

Diese Zusammensetzung stimmt mit der des Legumins so nahe überein, dass ich, da auch alle Eigenschaften des Körpers darauf hinweisen, kein Bedenken trage, ihn als Legumin zu bezeichnen.

Unlöslichkeit in Salzlösungen ist keine dem Legumin ursprünglich zukommende Eigenschaft, es erhält dieselbe vielmehr erst beim Auflösen in alkalischem Wasser, Fällung aus diesen Lösungen mit Säuren, da es nach selbst nur kurze Zeit währender Einwirkung von Kalihydrat in die salzunlösliche Modification übergeführt wird. Demnach müssen die aus Samen dargestellten Salzwasserlösungen und die darin durch Zusatz von Wasser entstehenden Niederschläge neben Conglutin auch Legumin enthalten, was schon durch die auf S. 427, 428 und 430 mitgetheilten Analysen solcher Niederschläge angezeigt ist, aber auch durch einige entsprechende Versuche mit diesen dargethan wird.

a. Aus klarer Salzwasserlösung von gelben Lupinen gefälltes Conglutin wurde im frischen Zustande nach dem Abgiessen der Salzmutterlauge in Kaliwasser gelöst, die völlig klare Lösung mit Essigsäure gefällt; 10 Grm. des getrockneten Niederschlags gaben bei Behandlung mit 5 procentigem Salzwasser 0,77 Grm. Rückstand[1]) = 7,7 pCt.

b. Salzwasserlösung von gelben Lupinen wurde mit Kalkhydrat versetzt, die nach einiger Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag gab

---

5) 0,2827 Grm. gaben 0,5293 Grm. CO_2 und 0,1785 Grm. H_2O.
0,2597 „ „ 38,74 Ccm. N bei 16,8° und 764,5 Mm. = 0,04523 Grm. N.
0,5201 Grm. gaben 0,0033 Grm. Asche.

[1]) Die Menge ist etwas grösser; der Rückstand wurde in Kaliwasser gelöst, Lösung mit Essigsäure gefällt und die Fällung gewogen; hierbei bleibt eine geringe Menge in der Fällungsmutterlauge zurück, die durch Cu-Salz gefällt, aber nicht gewogen wurde.

bei Behandlung mit Salzwasser 21,7% unlöslichen Rückstand (in Kaliwasser gelöst etc.; 11,71 Grm. gaben 2,54 Grm.).

c. Die Salzwasserlösung von a (von 10 Grm.) gefällt, Niederschlag in Kaliwasser gelöst, Fällung durch Essigsäure getrocknet, zerrieben und wieder mit Salzlösung behandelt; die Lösung war milchig getrübt, filtrirte anfänglich trübe, später klar, aber so langsam, dass nach 48 Stunden noch ein sehr kleiner Antheil davon verblieb. Als das Filter mit dem gesammten Inhalt in Kaliwasser gebracht wurde, löste sich der Filterrückstand vollständig und klar und gab die filtrirte Lösung 1,163 Grm. Niederschlag (getrocknet), auf die ursprüngliche Substanz bezogen also 11,63%. Die Lösung im Salzwasser gab 5,49 Grm. gefälltes Conglutin, so dass von der ursprünglichen Substanz = 10 Grm. (10—5,49 und 0,77+1,16) 2,58 Grm. d. i. 25,8% als in den Fällungsflüssigkeiten gelöstes Conglutin verloren gingen.

Aus diesem Versuch folgt auch, dass die Umwandlung des salzlöslichen Legumins in salzunlösliches durch Kaliwasser nur langsam vor sich geht und bei nur kurze Zeit andauernder Einwirkung unvollständig bleibt, so dass die Lösung in Kaliwasser wiederholt werden muss. Viel rascher vollzieht sich diese Umwandlung, wenn die Salzwasserlösung mit Kalkhydrat, Kalilauge oder Barythydrat[1]) versetzt und einige Stunden stehen gelassen wird (Versuch b).

Die Annahme, dass dies Legumin ein Umwandlungsprodukt des Conglutins und kein von diesem verschiedener Proteïnkörper sei, findet in den Resultaten der Untersuchung keine Stütze; da die Umwandlung mit Abspaltung einer beträchtlichen Menge Stickstoff als Ammoniak und Schwefel als Schwefelkalium verbunden sein müsste, aber keins von diesen Spaltungsprodukten auch in sehr geringer Menge nur nachzuweisen war, darf die Annahme als ganz unzulässig bezeichnet werden. Gleichwohl konnte dargethan werden, dass Conglutin, längere Zeit der Einwirkung von kalireichem Wasser bei

[1]) Barythydrat habe ich indessen nicht mehr angewandt, nachdem ich beobachtet, dass es in etwas grösserer Menge zugesetzt, die Proteïnkörper unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

niederer Temperatur ausgesetzt, in geringer Menge in eine salzunlösliche, übrigens gleich zusammengesetzte Modifikation übergeführt wird.

Es könnte aber auch angenommen werden, dies Legumin sei ein Gemisch von Conglutin mit andern Köpern, also unreines Conglutin; dagegen spricht indessen einmal das gesammte Verhalten desselben, die Thatsache, dass es, wiederholt in Kaliwasser gelöst und aus der Lösung gefällt, in der Zusammensetzung unverändert bleibt, und dass irgendwelche verunreinigende Substanzen darin nicht nachzuweisen sind.

Die Lupinen enthalten also wie die Untersuchungen ergeben, die beiden Proteïnkörper Conglutin und Legumin, ersteres in sehr viel grösserer Menge als letzteres, welche am besten dadurch von einander getrennt werden, dass man sie zusammen in Kali-haltigem Waser löst, die Lösung einige Zeit in der Kälte stehen lässt, hiernach mit Salzsäure oder Essigsäure fällt und den gereinigten, mit Alkohol entwässerten, dann über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag mit der von Weyl zuerst für Proteinkörper angewandten Kochsalzlösung (in diesem Falle nur 5 pCt. Kochsalz enthaltend), oder auch Lösungen von KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ u. a. behandelt, wodurch Conglutin gelöst wird, Legumin als Rückstand verbleibt.

---

9. Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen;

von **Demselben.**

A. Von Pfirsichkernen.[1])

Ich benutzte zu meinen Versuchen Pulver entölter Kerne, das ich der Güte des Hrn. Trommsdorff verdanke. Wird dasselbe mit Wasser zu einem sehr dünnen Brei angerührt und alsbald filtrirt, so entsteht ein klares Filtrat, aus dem durch einige Tropfen verdünnter Säure eine bedeu-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 221.

tende Menge Substanz in dichten körnigen Flocken fällt. Salzwasser (mit 5% oder mehr Kochsalz) verhält sich wie reines Wasser, die Proteïnkörper lösen sich darin grösstentheils auf, es wird aber durch Verdünnung der Lösung mit Wasser kein Niederschlag erzeugt, sondern erst durch Zusatz einiger Tropfen Säure.

Die Substanz der Pfirsichkerne gleicht in diesem Verhalten vollständig der von Haselnüssen,[1]) süssen und bittern Mandeln[2])

Extraction mit grösseren Mengen Wasser wirkt nachtheilig insofern, als dann ein Theil Proteïnsubstanz wieder gefällt wird und beim Rückstande verbleibt, in der sehr verdünnten Lösung durch Säure auch weniger abgeschieden wird; ebenso vermindert Zusatz von mehr Säure die Fällung.

Von 100 Grm. lufttrocknem Pulver erhielt ich 23,93 Grm. mit Alkohol entwässerte und über Schwefelsäure getrocknete Proteïnsubstanz von folgender Zusammensetzung:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,15[3])	50,40[3])	50,27	50,82
H	6,73	7,00	6,86	6,94
N	18,39	—	18,39	18,60
S	0,324	—	0,32	0,32
Asche	1,087	—	—	O 23,32

Schalenfreie, gepulverte, entölte süsse Mandeln gaben bei demselben Verfahren 33,3 pCt., und Haselnüsse 22,5 pCt. Substanz, deren Zusammensetzung gefunden wurde (a. a. O.).

	Süsse Mandeln.	Bittere Mandeln.	Haselnüsse.
C	50,24	50,63	50,57
H	6,81	6,88	6,91
N	18,70	18,52	18,72
S	0,45	0,40	0,87
O	23,80	23,57	22,93

[1]) Dies. Journ. [2] **24**, 257—262.

[2]) Das. [1] **103**, 78—79.

[3]) 0,3102 Grm. gaben 0,5704 Grm. CO_2 und 0,1878 Grm. H_2O.
0,2917 „ „ 0,5391 „ „ „ 0,1839 „ „
0,2479 „ „ 39,94 Ccm. N bei 19,5° und 757 Mm. = 0,04559 Grm. N.
0,9321 Grm. gaben 0,022 Grm. $BaSO_4$ = 0,00303 Grm. S.
0,7080 „ „ 0,0077 „ Asche.

Es kann demnach kein Zweifel sein, dass alle diese Substanzen identisch sind. Das Präparat aus Pfirsichkernen bildet, wie die andern genannten, getrocknet ein weisses, körniges, dichtes, glanzloses Pulver, das sich in Wasser nicht mehr löst, leicht aber in 5proc. Salzwasser, wobei eine nicht grosse Menge unlöslicher Substanz verbleibt und wird diese Lösung gleich einer Conglutinlösung durch Wasser gefällt. Diese Aenderung in dem Verhalten zu den Lösungsmitteln, welche übrigens durch besondere Versuche auch für die Präparate aus Mandeln und Haselnüssen nachgewiesen wurde, führt zu der Annahme, dass der Eiweisskörper in den Samen mit Kali verbunden, in dieser Verbindung leicht löslich in Wasser und Salzwasser, durch Chlornatrium nicht, wohl aber durch Säuren zersetzbar sei, ähnlich dem Kalialbuminat, daher in der Salzwasserlösung durch Wasser nicht, hingegen durch geringe Mengen Säure gefällt werde. Eine schon früher von mir ausgeführte Bestimmung der in der Fällungsflüssigkeit eines mit Essigsäure gefällten Wasserextracts von süssen Mandeln enthaltenen anorganischen Substanzen ergab[1])

in der Fällungsflüssigkeit von 100 Grm. Samen enthalten:

CaO	0,123	berechn. auf Salze	K_2SO_4	0,183
MgO	0,114		K_3PO_4	0,470
K_2O	0,765		$Ca_3(PO_4)_2$	0,227
P_2O_5	0,424		$Mg_3(PO_4)_2$	0,249
Fe-Phosphat	Spur		KCl	Spur
SO_3	0,084		K_2O	0,390
Cl	Spur			
	1,520			1,520

an Kali also, selbst wenn die gesammte Phosphorsäure auf Triphosphate und alle Schwefelsäure als schwefelsaures Kalium berechnet wird, da kein Chlorkalium vorhanden ist, einen beträchtlichen Ueberschuss an K_2O, welcher als Bestandtheil organischer Verbindungen anzusehen ist. Versuche zur Nachweisung organischer Säuren blieben erfolglos. Die Annahme von der Existenz einer Verbindung der Proteïn-

[1]) Dies. Journ. **103**, 274.

substanz mit Kali ist damit zwar nicht bestimmt und zweifellos erwiesen, aber doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht; die Proteïnsubstanz verhält sich wie eine schwache Säure.

In der Zusammensetzung, wie in den Eigenschaften stimmt der aus Pfirsichkernen dargestellte Eiweisskörper mit dem Conglutin der Lupinen, insbesondere der an Schwefel armen Modification von blauen Lupinen, ebenso mit dem der Mandeln und Haselnüsse sehr nahe überein.[1])

Es verdient nun noch erwähnt zu werden, dass bei Behandlung der gepulverten Pfirsichkerne, die, wie bekannt, reichliche Mengen Amygdalin enthalten, mit Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit schon Entwicklung von Blausäure in viel stärkerem Grade auftritt, als bei Behandlung mit Wasser; das als zersetzendes Agens für Amygdalin geltende Emulsin müsste hiernach in Salzlösung löslicher sein, als in Wasser.

B. Aus Sesampressrückständen.

Eine Untersuchung dieser Rückstände veröffentlichte ich bereits vor einigen Jahren[2]) und theilte daselbst die Analyse der Proteïnsubstanz mit, welche sich in bis 40° erwärmter Salzlösung in reichlicher Menge löst und durch Erkalten als körniges, dichtes Gebilde abgeschieden wird. Da ich darin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an S = 2,36% gefunden hatte, veranlasste mich dies, zu untersuchen, ob dieser von Verunreinigung durch schwefelsaure Salze (z. B. Gyps), oder eine andere S-reiche Substanz herrühre, oder dem Proteïnkörper eigenthümlich sei. Eine neue Darstellung aus denselben Sesamkuchen mittelst völlig reiner Salzlösung

[1]) Man könnte dafür die Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{15})_6S$, welche die procentische Zusammensetzung ergiebt C = 50,60, H = 7,09, N = 18,78, O = 23,00, S = 0,51, berechnen (s. S. 435).

So wünschenswerth es mir erscheint, dieses S-arme Conglutin, das dem der gelben Lupinen doch nicht völlig gleicht, besonders zu benennen, glaube ich doch, um möglicherweise ganz überflüssige Benennungen zu vermeiden, weitere Untersuchungen hierüber abwarten zu müssen.

[2]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Phys. 21, 92—96.

ergab wie früher 12 pCt. durch Erkaltung ausgeschiedene Proteïnsubstanz von folgender Zusammensetzung:

		Aschefrei.		(Früher gef. Zus.) Aschefrei.
C	50,74 [1])	50,97	50,50	51,05
H	7,107	7,14	6,55	6,62
N	18,17	18,25	17,81	18,00
S	1,25	1,25	2,34	2,36 (?)
Asche	0,462	O 22,39	Asche 1,058	21,97 (?) (O)

Während der Gehalt an C und N den früheren Resultaten entsprechend gefunden wurden, ist der an S nun mehr als 1 pCt., an Asche um 0,569 pCt. geringer und muss ich hieraus wohl schliessen, dass das ältere Präparat durch in der Wärme gelösten und während des Erkaltens abgeschiedenen Gyps verunreinigt war. Die zuletzt gefundene Zusammensetzung, resp. Schwefelgehalt, ist daher die richtige.

Ueber Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure;

von

A. Weddige.

Im Anschluss an eine Arbeit über Bromäthylennitrophenyläther $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$ (Dies. Journ. Bd. 24, S. 241) habe ich zur Darstellung analoger Verbindungen die Einwirkung der Alkalisalze von Ortho- und Para-Nitrophenol auf

---

[1]) Ich verbrannte zur C- und H-Bestimmung wegen Schwerverbrennlichkeit der Substanz mit chromsaurem Blei:
0,3184 Grm. gaben 0,5923 Grm. CO_2 und 0,2037 Grm. H_2O.
0,2368 „ „ 37,85 Ccm. N bei 21,2° und 760,0 Mm. = 0,04303 Grm. N.
0,9672 „ gaben 0,0895 Grm. $BaSO_4$ = 0,01208 Grm. S.
0,7129 „ „ 0,0033 „ Asche.

Chloroform und einige andere Chloride untersucht. Nach den bis jetzt beim Chloroform gemachten Beobachtungen entsteht aus demselben kein chlorhaltiges Produkt, sondern es wird unter Substitution sämmtlicher Chloratome ein Nitroderivat des dreibasischen Ameisensäurephenyläthers gebildet. Eine von Tiemann im letzten Hefte der Ber. d. deutsch. chem. Ges. (S. 2685) veröffentlichte Notiz veranlasst mich, schon jetzt die über diese Nitrophenyläther gemachten Beobachtungen mitzutheilen.

Orthonitrophenyläther: $CH\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$. Zur Darstellung desselben werden 2 Mol. Chloroform und 3 Mol. Nitrophenolkalium mit der 4—6 fachen Menge Alkohols 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Das tief dunkelbraune Produkt, welches eine grosse Menge freies Nitrophenol enthält, wird durch Erhitzen vom Alkohol und unzersetztem Chloroform befreit, darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, und das ungelöst Bleibende abfiltrirt. Dasselbe ist ein dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Ausbeute ist gering. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen.

0,2960 Grm. Substanz lieferten 0,5797 Grm. CO_2 und 0,0865 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53,34	53,44
H	3,05	3,23

Der Aether krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in feinen, farblosen ziemlich langen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer filzartigen Masse vereinigen. Aus heissem Benzol wird er in kleinen Krystallwarzen abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°. Wässerige Kali- oder Natronlauge verändern ihn auch beim Kochen nicht. Durch Destillation wird er zersetzt.

Paranitrophenyläther. Derselbe wurde aus Chloroform und Paranitrophenolnatrium auf demselben Wege, wie die Orthoverbindung dargestellt. Das Rohprodukt ist ebenfalls dunkelbraun gefärbt. Der Aether wird wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in siedendem Alkohol, am besten aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse des aus Benzol abgeschiedenen Körpers:

0,2737 Grm. Substanz lieferten 0,5373 Grm. CO_2 und 0,0781 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53,94	53,55
H	3,05	3,16

Der Paranitrophenyläther krystallisirt ebenfalls in farblosen, etwas dickeren Nadeln, welche genau bei 232° schmelzen. Gegen Alkalien verhält er sich wie die Orthoverbindung, ebenso beim Erhitzen.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gehen beide Verbindungen in krystallinische Basen über, welche voraussichtlich die Zusammensetzung: $C\begin{cases}H\\(OC_6H_4NH_2)_3\end{cases}$ haben. Es ist jedenfalls nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob dieselben ähnlich dem Triamidotriphenylmethan $C\begin{cases}H\\(C_6H_4NH_2)_3\end{cases}$ unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergeführt werden, und gedenke ich demnächst meine Versuche darüber mitzutheilen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium,
den 2. December 1882.

Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther;

Notiz

von

A. Klepl.

Leitet man Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol, so wird ausser chlorkohlensaurem Methyl auch Kohlensäuremethyläther in beträchtlicher Menge erzeugt, welcher nur schwierig und unter grossen Verlusten durch fractionirte Destillation zu entfernen ist. Man kann die Bildung jenes lästigen Nebenproduktes fast ganz vermeiden, wenn man die Einwirkung des Gases durch Verdünnung des Alkohols mässigt. Folgendes Verfahren, nach welchem ein Kilo chemisch reinen Chlorkohlensäuremethyläthers dargestellt wurde, hat sich bewährt.

Chlorkohlenoxyd wurde nach der Methode von Wilm und Wischin[1]) erzeugt, und das überschüssige Chlor durch erwärmtes Antimon absorbirt. Zu diesem Zwecke wurde das Gas auf den Boden einer im Wasserbade erwärmten, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Glassplittern und sehr grob gestossenem Antimon gefüllten Kochflasche von ca. $^3/_4$ Liter Inhalt geleitet. Das entstandene Antimonchlorür sammelte sich zum Theil auf dem Boden, zum Theil sublimirte es und wurde durch einen in den Hals des Kölbchens geschobenen Pfropfen von Glaswolle zurückgehalten. Ein weites, mit Kork aufgesetztes Ableitungsrohr führte das Chlorkohlenoxyd in eine mit fein gepulvertem Antimon gefüllte Röhre, in welcher sich die letzten Spuren des Antimonchlorürs absetzten. Das so gereinigte Chlorkohlenoxyd enthielt keine Spur freien Chlors, bläute Jodkaliumstärkepapier nicht mehr. Der Absorptionsapparat konnte mehrere Tage benützt werden, ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Nahm diese ab, so wurde das Antimon durch Auswaschen mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 150.

concentrirter Salzsäure vom Antimonchlorür befreit und scharf getrocknet, um von Neuem benutzt zu werden.

Das auf diese Weise gereinigte Chlorkohlenoxyd wurde nun in wenige Kubikcentimeter ziemlich reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet, und diesem nach und nach kleine Mengen, immer nur ein Drittel der schon vorhandenen Flüssigkeit, Methylalkohol zugefügt. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn Chlorkohlenoxyd nicht merklich mehr absorbirt wird. Es ist zweckmässig, nur kleine Mengen Methylalkohol, höchstens im Ganzen 150 Ccm. zu verarbeiten, dann aber die Operation mit einer kleinen Quantität fertigen Chlorkohlensäuremethyläthers von vorn zu beginnen.

So wurden beispielsweise 8 Ccm. Chlorkohlensäuremethyläther im Chlorkohlenoxydstrom mehrere Male, erst mit je 2, dann 3, 5, 10, 20 Ccm. Methylalkohol versetzt, in Summa mit 112 Ccm. Sofort nach Beendigung der Operation wurde das Produkt mit Eiswasser mehrere Male ausgeschüttelt, der Aether über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die ganze Quantität von 80 Grm. ging von 70—72° über, während ein früher durch directes Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol dargestelltes, sowie ein aus der Fabrik bezogenes Präparat von 70°—90° destillirten. Nach wenigen Destillationen im Linnemann'schen Apparat war das zuletzt dargestellte Produkt chemisch rein und siedete unter 750 Mm. Atmosphärendruck bei 71—71,5°.

Der Chlorkohlensäureäthyläther ist leichter rein darzustellen; auch hier lieferte das beschriebene Verfahren ein besonders reines Produkt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Die Mekonsäure und einige Derivate derselben;

von

Ernst Mennel.

Im Anschluss an die jüngsten Untersuchungen der Pyromekon- und Komensäure habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Ost die Mekonsäure von Neuem studirt, welche durch die Arbeiten Liebig's[1]) und Anderer wiederholt das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen hat.

Zunächst war die Frage nach der Basicität der Säure von Wichtigkeit. Liebig hat drei Reihen von Salzen der Mekonsäure mit einem, zwei und drei Atomen Metall dargestellt. Diese letzteren Salze fasste er als neutrale Verbindungen auf und schrieb in Folge dessen der Säure Tribasicität zu. Entsprechend den beiden Arten von sauren Salzen wurden auch die Mono- und Diäthermekonsäure erhalten, vergeblich aber bemühten sich How[2]) und Andere einen Triäthyläther zu gewinnen.

Auch durch sehr lange andauernde Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Mekonsäure und Alkohol bildet sich nur der Diäthyläther. Diese auffallende Thatsache führte zu der Vermuthung, dass die Mekonsäure nur zweibasisch sei, und dass das dritte durch Metall vertretbare Wasserstoffatom nicht einem Carboxyl angehöre.

Welche Auffassung die richtige ist, hoffte ich durch Untersuchungen der Aether der Mekonsäure zu entscheiden. Es wurden deshalb Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach die schon früher gemachte Annahme, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure sei, sich bestätigt.

Bei der bekannten Eigenschaft der Mekonsäure, sehr leicht Kohlensäure abzugeben, konnte es natürlich nicht ausbleiben, dass ich bei vorliegenden Untersuchungen auch Ab-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **7**, 237 u. **26**, 113.
[2]) Das. **83**, 350 ff.

kömmlinge der um die Bestandttheile eines Molecüls Kohlensäure ärmeren Komensäure erhielt.

Zur Reindarstellung der Säure verfuhr ich nach der von How gegebenen Vorschrift. Die rohe Mekonsäure wurde aus verdünnter Salzsäure (am besten 1:3) umkrystallisirt, in das Ammonsalz, welches sehr leicht rein zu erhalten ist, übergeführt, und daraus mit reiner Salzsäure abgeschieden. Es gelang mir auf diese Weise bei sorgfältigem Arbeiten eine Ausbeute von bis zu 40 pCt. reiner Säure zu erzielen, ein Erfolg, der für die Güte des Rohmaterials spricht, welches ich der Freundlichkeit der Herren T. und H. Smith & Co. in Edingburgh verdanke.

Die nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Säure hatte nur noch eine ganz schwach bräunliche Färbung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Mekonsäure und Alkohol erhielt How stets ein Gemenge von Mono- und Diäthersäure, zu welchen nach seiner Angabe unter Umständen noch ein gepaarter saurer Aether der Mekonsäure

$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases} . C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\ ^{1})\\COOH\\OH\end{cases}$$ hinzukam.

Da es ziemlich schwierig und zeitraubend ist, die einzelnen Substanzen daraus zu isoliren, so suchte ich zuerst nach bequemen Methoden die Mono- und Diäthermekonsäure rein darzustellen.

Das folgende Verfahren führte rasch und sicher zum Ziele.

Monoäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\OH\end{cases}$.

Leitet man in feingepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure, die mit der doppelten Menge absolutem Alkohol übergossen ist, unter Erwärmen im Wasserbade einen Strom trockner Salzsäure, so beginnt in der anfangs eingetretenen Lösung bald eine krystallinische Aus-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 368.

scheidung. In diesem Momente wird die Operation unterbrochen, und der stark rauchende Retorteninhalt noch warm in ein Schale gegossen. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei. Derselbe wird abfiltrirt, abgepresst und dann abermals in wenig kaltem Alkohol zur möglichsten Entfernung der Salzsäure suspendirt. Nach öfterem Abpressen lässt man die Substanz einige Zeit an der Luft oder besser im Exsiccator über Aetzkalk stehen, um auch die letzten Spuren der Salzsäure zu vertreiben, da dieselbe, wie ich gefunden habe, beim weiteren Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine partielle Ueberführung des Monoäthers in die Diäthersäure bewirken kann. Der auf diese Weise säurefrei erhaltene Aether wird nun aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, um ihn von etwa gebildeter Diäthersäure zu reinigen. Aus heissem Wasser krystallisirt er dann ganz rein in ziemlich grossen farblosen Nadeln.

Den Schmelzpunkt des reinen Körpers fand ich entgegen der Angabe von How nicht bei 158—159°, sondern bei 179°. Um mich von der Reinheit meines Aethers zu überzeugen, analysirte ich sowohl den freien Aether als auch das saure Silbersalz desselben.

Analyse der freien Aethersäure:

I. 0,2261 Grm. Subst. gaben 0,3909 Grm. CO_2 (0,1066 Grm. C) und 0,0764 Grm. H_2O (0,0085 Grm. H).

II. 0,2338 Grm. Subst. gaben 0,4050 Grm. CO_2 (0,1105 Grm. C) und 0,0790 Grm. H_2O (0,0088 Grm. H).

	Berechnet für $C_9H_8O_7$.		Gefunden. I.	II.
C_9	= 108	= 47,36 %	47,14 %	47,26 %
H_8	= 8	= 3,50 „	3,76 „	3,76 „
O_7	= 112	= 49,14 „	—	—
	228	100,00		

Durch Fällen der wässerigen Lösung des Aethers mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser wurde das saure Silbersalz in weissen Nadeln erhalten.

Die bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz gab folgenden Silbergehalt:

0,3378 Grm. Subst. gaben 0,1440 Grm. AgCl = 0,1084 Grm. Ag.

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 32,23 %	32,09 %

Das Salz krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

0,1500 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 100° 0,0078 Grm.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,1 %	5,2 %

Diese Resultate stimmen mit den von How gefundenen vollkommen überein. How's Silbersalz musste rein sein, da nur der Monoäther mit salpetersaurem Silber ohne Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag giebt. Sowohl Mekonsäure selbst als auch Diäthermekonsäure werden nur in neutraler Lösung durch Silber gefällt.

Dass seine Analyse des freien Aethers richtige Resultate gab, lässt sich dadurch erklären, dass vielleicht geringe Mengen Diäthermekonsäure und unveränderte Mekonsäure die Substanz verunreinigten. Dass Letztere noch vorhanden war, wird dadurch wahrscheinlich, dass How nie die Säure entwässerte, auch keinen absoluten Alkohol anwandte. Ausserdem giebt er selbst an, stets einen unkrystallinischen mit Mekonsäure gepaarten sauren Aether ($C_9H_8O_7 . C_7H_4O_7$) erhalten zu haben, der doch wohl nichts anderes war, als ein Gemenge der beiden Substanzen.

Ich habe, als ich den zuerst ausgeschiedenen unreinen Aether nach der Angabe von How nur einmal aus Wasser umkrystallisirte, einen Körper erhalten, welcher bei 160° schmolz. Die mit dieser Substanz, sowie mit dem ganz reinen Monoäther ausgeführten, weiter unten zu erwähnenden Reactionen gaben die gleichen Resultate. Der reine Monoäther krystallisirt sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol wasserfrei. Die übrigen von How über den Körper gemachten Angaben fand ich sämmtlich bestätigt.

Am besten gelingt es, die Verbindung darzustellen, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet. Bei Anwendung von 50 Grm. Mekonsäure dauert die Reaction ohngefähr

eine halbe Stunde. Unter Umständen schied sich aus den ersten alkoholischen Mutterlaugen ein krystallinischer Körper aus, der, gereinigt, aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln krystallisirte, welche constant bei 126,5—127° schmelzen. Analyse und Schmelzpunkt liessen sie als Komensäureäther erkennen.

0,2865 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5470 Grm. CO_2 (0,1492 Grm. C) und 0,1134 Grm. H_2O (0,0126 Grm. H).

Berechnet für $C_8H_8O_5$.			Gefunden.
C_8	= 96	= 52,17 %	52,07 %
H_8	= 8	= 4,35 „	4,39 „
O_5	= 80	= 43,48 „	—
	184	100,00	

Denselben Körper konnte ich auch aus den alkoholischen Mutterlaugen der Diäthermekonsäure isoliren. Es wird also die Mekonsäure schon in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Kohlensäure und Komensäure gespalten, welch letztere dann zugleich ätherificirt wird.

Diäthyläthermekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\OH\end{cases}$.

Man erhält dieselbe sehr leicht auf folgende Weise:

Fein gepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure wird in ohngefähr der doppelten Menge absolutem Alkohol suspendirt und unter Erwärmen im Wasserbade ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet bis die zuerst gelöst gewesene, dann aber durch Bildung des Monoäthyläthers wieder fest gewordenen Masse abermals in Lösung gegangen ist. Das Ganze lässt man mehrere Stunden in der Salzsäureatmosphäre stehen und giesst dann die concentrirte syrupartige alkoholische Lösung in wenig kaltes Wasser, wobei sich der in dieser Flüssigkeit sehr schwer lösliche Diäthyläther sofort in kleinen Blättchen abscheidet, während etwa vorhandener Monoäther und Komensäureäther in Lösung bleiben. Die Diäthersäure wird in heissem Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Thierkohle, um sie von dem immer anhaftenden Farbstoffe zu befreien, und heiss filtrirt.

Der Aether scheidet sich dann beim Erkalten sofort völlig farblos und chemisch rein ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5°. (How gab ihn zu 110° an.) Aus etwas verdünnterer Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, welche mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiren. Die Blättchen sind wasserfrei.

0,2241 Grm. der lufttrocknen Nadeln verloren bei 100° 0,0083 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_7 + {}^1/_2$ aq.	Gefunden.
H_2O = 3,40 %	3,70 %

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandt 0,4700 Grm. Subst., erhalten 0,8870 Grm. CO_2 (0,2421 Grm. C) und 0,203 Grm. H_2O (0,0225 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_{11}	= 132	= 51,56 %	51,50 %
H_{12}	= 12	= 4,69 „	4,78 „
O_7	= 112	= 43,85 „	—
	256	100,00	

Durch längeres Behandeln von Mekonsäure mit Alkohol und Salzsäure und bei Vermeidung jeglichen Wassers erhält man nur reine Diäthermekonsäure. Mehr als zwei Moleküle Aethyl treten nicht in die Verbindung ein.

Triäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$.

Um den Triäthyläther darzustellen verfuhr ich nach folgender Methode:

Von der Idee ausgehend, dass die Diäthermekonsäure ihre sauren Eigenschaften ähnlich den Phenolen einem Hydroxyl verdanke, versuchte ich, wie bei diesen Körpern das Aethyl mit Hülfe eines Salzes einzuführen. Das verhältnissmässig sehr beständige Silbersalz jener eignet sich recht gut zu diesem Zwecke. Durch Behandeln mit Jodäthyl giebt dasselbe reinen Triäthylmekonsäureäther.

Diäthermekonsäure wurde in siedendem Wasser gelöst, und die berechnete Menge salpetersaures Silber (6,5 NO_3Ag

auf 10,0 Aethersäure) in wässeriger Lösung zugesetzt. Durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak wird das Silbersalz als schön gelb gefärbter voluminöser Niederschlag ausgefällt, der sich beim Erkalten vermehrt, ohne irgend krystallinisches Gefüge zu zeigen. Die Neutralisirung muss hierbei eine vollständige sein, da der Niederschlag sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich ist. Besonders ein Ueberschuss von letzterer Flüssigkeit ist zu vermeiden, da es nie gelang aus einer ammoniakalischen Lösung das Salz durch Salpetersäure wieder abzuschneiden.

Der Niederschlag wurde nach dem völligen Erkalten in einem geschwärzten Trichter abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und unter Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich das diäthermekonsaure Silber als schön gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe wurde völlig trocken mit Jodäthyl im Ueberschuss vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, und dann das unzersetzt gebliebene Jodäthyl abdestillirt. Der Aether wurde mit absolutem Alkohol dem Rückstand entzogen. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich schöne lange Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem und schliesslich aus verdünntem Alkohol in Form von schönen, grossen, etwas rissigen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 61° erhalten wurden.

Um das Arbeiten mit dem immerhin ziemlich empfindlichen Silbersalz zu vermeiden, wurde auch versucht, den Aether aus dem Kalisalz darzustellen. Die alkoholische Lösung der Diäthermekonsäure wurde mit alkoholischem Kali in der berechneten Menge gefällt. Das Salz schied sich als ein gelber, voluminöser, dem Silbersalz ganz ähnlicher Niederschlag ab. Derselbe wurde abgesaugt, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das schön gelbe trockene Pulver wurde nun ebenso wie das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt, doch fand gar keine Einwirkung statt. Auch Behandlung mit Bromäthyl blieb ganz ohne Erfolg.

Analyse der erwähnten Prismen:

0,2910 Grm. trockne Substanz gaben 0,5855 Grm. CO_2 (0,1596 Grm. C) und 0,1490 Grm. H_2O (0,0165 Grm. H).

	Berechnet:		Gefunden.
C_{13}	= 156	= 54,93 %	54,85 %
H_{16}	= 16	= 5,63 „	5,67 „
O_7	= 112	= 39,44 „	—
	284	100,00	

Der Aether wird, in heissem verdünntem Weingeist gelöst, durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt, enthält also kein Hydroxyl mehr. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in Chloroform. In Wasser ist er nur äusserst schwer löslich, mit dieser Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, schmilzt er ohne sich zu lösen. Kocht man ihn aber einige Stunden damit, so geht ein Theil davon in Lösung. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit erst milchig trüb, nach einigen Stunden aber schiessen lange, vollkommen weisse Nadeln an. Sie geben mit Eisenchlorid keine rothe Färbung und schmelzen bei 61°, zeigen also das Verhalten der ursprünglichen Substanz.

Das Verhalten des Triäthyläthers gegen Eisenchlorid, sowie seine Bildungsweise stellen es ausser Zweifel, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, und dass ihre Zusammensetzung deshalb durch die Formel:

$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases}$$

ausgedrückt wird.

Ist diese Annahme richtig, dann wird sich das eine Radical Aethyl, welches in das Hydroxyl eingeführt ist, verschieden von den beiden andern verhalten. Dass dieses wirklich der Fall ist, geht aus der Bildung der dem Monoäthyläther der Mekonsäure isomeren Aethylmekonsäure und deren Abkömmling, der Aethylkomensäure, hervor.

$$\text{Aethylmekonsäure: } C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\O.C_2H_5\end{cases}+H_2O.$$

Kocht man den Triäthyläther zwei Tage lang mit Wasser am Rückflusskühler, so geht er vollständig in Lösung,

und beim Erkalten bleibt die nun bräunlich gefärbte stark sauer reagirende Flüssigkeit klar. Erst nach starkem Eindampfen fällt ein Körper in undeutlichen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle erhält man ihn in kleinen weissen Prismen, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

Analyse:

0,3815 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0269 Grm. an Gewicht.

	Berechnet für $C_9H_8O_7 + 1H_2O$.	Gefunden.
H_2O	7,31 %	7,04 %

0,3607 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Subst. gaben 0,5764 Grm. CO_2 (0,1572 Grm. C) und 0,1400 Grm. H_2O (0,0155 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	= 108	= 43,90 %	43,59 %
H_{10}	= 10	= 4,07 „	4,29 „
O_8	= 128	= 52,03 „	—
	246	100,00	

Aethylmekonsäure schmilzt bei 200° unter starker Gasentwickelung. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Sie giebt mit den meisten Metallsalzen keine Niederschläge, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak; nur mit Kupfervitriol entsteht in neutraler Lösung eine hellgrüne Fällung, mit essigsaurem Blei schon in saurer eine weisse von

Aethylmekonsaurem Blei:

$$C_5HO_2\begin{cases}COO\\COO\\OC_2H_5\end{cases}Pb + 1^1/_2H_2O.$$

Setzt man zu einer heissen concentrirten wässerigen Lösung von Aethylmekonsäure essigsaures Blei, so scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der

sich beim Erkalten vermehrt, so dass ein dicker Brei entsteht. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz vollkommen rein in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln.

Dasselbe verliert sowohl beim Erhitzen auf 100°, als auch beim Stehen über Schwefelsäure sein Krystallwasser.

I. 1,0198 Grm. lufttr. Subst. verloren über SO_4H_2 0,0608 Grm. an Gewicht.

II. 0,2775 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 110° 0,0168 Grm.

Berechnet	Gefunden.	
für $C_9H_8O_7Pb + 1^1/_2$ aq.	I.	II.
H_2O = 5,87 %	5,96 %	6,05 %

Das Blei wurde als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,5006 Grm. bei 110° getrockn. Subst. gaben 0,3485 Grm. SO_4Pb (0,2380 Grm. Pb).

Berechnet.	Gefunden.
Pb = 47,80 %	47,54 %

Das Salz hat also die oben angegebene Zusammensetzung und die Säure ist, wie vorauszusetzen war, zweibasisch.

Auch das Kalksalz wurde dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Kalk in die wässerige Lösung der freien Säure bis zur Neutralisation. Es konnte aber nicht in geeigneter Form erhalten werden, weshalb von der Analyse abgesehen wurde.

Aethylkomensäure: $C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\OC_2H_5\end{cases}$.

Diese dem Komensäureäther $C_5H_2O_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OH\end{cases}$ isomere Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine kleine Portion trockene Aethylmekonsäure wurde in einem ebenfalls trockenen Probirröhrchen über der gewöhnlichen Flamme eines Bunsen'schen Brenners bis zum Schmelzen erhitzt. Eine beträchtliche Menge Gas entweicht, und die Substanz färbt sich unter theilweiser Verkohlung dunkel. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure.

Der Inhalt des Röhrchens wurde nach dem Erkalten mit heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Nadeln ab. Dieselben wurden unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt und nun als ziemlich lange, weisse Nadeln erhalten, die mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gaben.

Die lufttrockene Substanz verliert weder beim Stehen über SO_4H_2 noch beim Erhitzen auf 110° an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

0,2468 Grm. über SO_4H_2 getrocknete Subst. gaben 0,4699 Grm CO_2 (0,1281 Grm. C) und 0,1025 Grm. H_2O (0,0114 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	= 96 =	52,17 %	51,91 %
H_8	= 8 =	4,35 „	4,62 „
O_5	= 80 =	43,48 „	—
	184	100,00	

Die Aethylkomensäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, ebenso in Alkohol. Sie schmilzt bei 239—240°. Ihr neutrales Ammonsalz gibt mit den meisten Metallsalzlösungen keine Fällung. Nur das Silbersalz macht eine Ausnahme.

Aethylkomensaures Silber:

$$C_5H_2O_2\begin{cases}COOAg\\OC_2H_5\end{cases} + 2^1/_2H_2O.$$

Versetzt man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Verbindung besteht aus weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten nadelförmigen Krystallen. Dieselben sind im trockenen Zustande sehr beständig, die Lösung dagegen zersetzt sich beim Eindampfen.

0,2176 Grm. der lufttrocknen Substanz wurden auf 110° erhitzt und verloren 0,0286 Grm. an Gewicht.

	Berechnet. für $C_8H_7O_5Ag + 2^1/_2$ aq.	Gefunden.
H_2O =	13,39 %	13,14 %

0,1885 Grm. wasserfreie Subst. gaben 0,0929 Grm. AgCl (0,0699 Grm. Ag).

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	= 37,11 %	37,08 %

Analog der Darstellung von Pyromekonsäure aus Mekonsäure versuchte ich auch die Aethylpyromekonsäure (Pyromekonsäureäther) aus der Aethylmekonsäure zu erhalten. Trockene Aethylmekonsäure wurde in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Unter starker Kohlensäureentwickelung schmolz sie, und bei einer Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunkt der Aethylmekonsäure lag (ohngefähr bei 245°), ging ein schweres Oel über. In der Retorte blieb reine Kohle zurück.

Das Oel wurde über Schwefelsäure gestellt, erstarrte aber nicht, selbst nicht nach wochenlangem Stehen. Da die geringe Menge der Flüssigkeit zur Reinigung und Analyse nicht ausreichte, musste die Untersuchung dieser Substanz wegen Mangels an Material vorläufig unterlassen werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege den bis jetzt vergeblich gesuchten Pyromekonsäureäther gewinnen kann.

Zur näheren Charakterisirung der Aethylkomensäure wurde die letztere mit Salzsäure behandelt. Aehnlich wie bei den Phenoläthern fand beim Kochen mit concentrirter Salzsäure keine Veränderung statt. Auch nach stundenlangem Behandeln mit dieser Säure schied sich beim Erkalten die unveränderte Substanz wieder ab und gab nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren keine Spur von rother Färbung mit Eisenchlorid.

Die Zersetzung gelingt erst durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich die Flamme durch entweichendes Chloräthyl grün umsäumt.

Der eingedampfte Röhreninhalt gibt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser eine sehr intensiv rothe Färbung mit Eisenchlorid. Ausser durch diese Reaktion wurde die Komensäure auch noch an ihrer charakteristischen Krystallform und an der ihres Ammonsalzes erkannt.

Als Aethylkomensäure mit Salzsäure einen ganzen Tag lang im Rohr auf 150° erhitzt wurde, war die Substanz fast gänzlich verkohlt und Komensäure kaum nachzuweisen. Demnach ist diese Säure doch nicht so resistent gegen Salzsäure, wie bisher immer angegeben wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf Monoäthermekonsäure.

Monomekonaminsäure: $C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COOH\\OH\end{cases}$.

How beschreibt in seiner schon früher citirten Arbeit über Mekonsäure auch eine Verbindung, die er Mekonaminsäure nennt, und ein Ammonsalz derselben. Beiden legt er höchst complicirte Formeln bei und lässt die Frage nach der Constitution dieser Körper offen.

Um die Richtigkeit seiner Angaben zu prüfen, und vielleicht einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen zu gewinnen, wurden seine Versuche wiederholt.

Reine Monoäthermekonsäure wurde in wenig heissem Wasser gelöst, und Ammoniak im Ueberschuss eingetragen Beim Erkalten scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag ab, der das Ganze zu einem Brei gestehen lässt. Setzt man Ammoniak nur bis zur Neutralisation zu, so bleibt die Flüssigkeit auch nach dem völligen Erkalten klar, wahrscheinlich, weil hier nur ein leicht lösliches Salz des Monoäthers entstanden ist. Bringt man aber wenige Tropfen Ammoniak mehr hinzu, so bildet sich sehr schnell der dicke gelbe Brei. Das abfiltrirte, mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschene und abgepresste Salz wurde wieder in wenig heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reiner Salzsäure scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus kleinen weissen, undeutlich ausgebildeten Nadeln besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schied sich die Säure in Form von harten warzenförmigen Aggregaten ab, welche etwas bräunlich gefärbt waren.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht wurde der Körper analysirt.

0,3792 Grm. Subst. gaben bei 10° und 759 Mm. Bar. 20 Ccm. N.
0,4182 „ „ „ 0,5896 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_7N$.			Gefunden.
C_7	= 84 =	38,71 %	38,45 %
H_7	= 7 =	3,22 „	3,44 „
O_7	= 112 =	52,04 „	—
N	= 14 =	6,03 „	6,30 „
	217	100,00	

Die Formel $C_7H_7O_7N$ würde für eine Mekonaminsäure $C_5HO_2\left\{\begin{matrix}CONH_2\\COOH\\OH\end{matrix}\right. + H_2O$ oder für ein saures Ammonsalz der Mekonsäure $C_5HO_2\left\{\begin{matrix}COONH_4\\COOH\\OH\end{matrix}\right.$ sprechen. Das Verhalten der Verbindung rechtfertigt die erstere Annahme; denn sie entwickelt, wie How richtig angegeben hat, mit kalter Natronlauge übergossen kein Ammoniak. Erhitzt man aber nur ganz kurze Zeit mit dieser Flüssigkeit, so tritt deutlich der Ammoniakgeruch auf, und aus der Lösung des Natronsalzes scheidet Salzsäure die charakteristischen Blättchen der Mekonsäure ab.

Basisches mekonaminsaures Ammon.

$$C_5HO_2\left\{\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\\ONH_4\end{matrix}\right.$$

Da es mir soweit geglückt war, die Säure rein darzustellen, unternahm ich auch die Untersuchung des Ammonsalzes, für welches How die unwahrscheinliche Formel:

$$9NH_4O.C_{88}H_{24}N_7O_{63} + 3HO^{1})$$

aufgestellt hat.

Das amorphe gelbe Salz wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und nun in gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, welche der Analyse unterworfen wurden. Die Substanz war an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet.

[1]) Nach alter Schreibart.

I. 0,2852 Grm. Subst. gaben 0,1284 Grm. H_2O u. 0,3745 Grm. CO_2.
II. 0,1997 „ „ „ bei 21° u. 757 Mm. Bar. 31,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_7H_{11}O_6N_3$.			Gefunden. I.	II.
C_7	= 84	= 36,05 %	35,79 %	—
H_{11}	= 11	= 4,72 „	4,97 „	—
N_3	= 42	= 18,02 „	—	17,77 %
O_6	= 96	= 41,21 „	—	—
	233	100,00		

Demnach ist das gelbe Salz das basische Ammonsalz der Monomekonaminsäure und ist nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt.

Bei der Verschiedenheit dieser Resultate von denen How's erschien es sehr wünschenswerth, noch einige Beleganalysen zu geben. Leider gelang es mir aber nicht mehr, die Substanz in derselben Reinheit zu erhalten. Meist schied sie sich nur in undeutlich krystallinischen Krusten ab.

Die Analysen ergaben dem entsprechend auch andere Resultate, die annähernd mit den von How gefundenen übereinstimmen.

I. 0,3698 Grm. Subst. gaben 0,5354 Grm. CO_2 u. 0,1116 Grm. H_2O.
II. 0,2599 „ „ „ 0,3785 „ „ „ 0,0788 „ „

Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C	= 38,71 %	39,50 %	39,70 %
H	= 3,22 „	3,35 „	3,38 „

Da die Lösung des Ammonsalzes immer stark nach Ammoniak riecht, also das Salz leicht zersetzlich ist, wurde versucht die freie Säure aus einem anderen Salze darzustellen. Dieselben sind aber alle amorph und nicht in Krystallen zu erhalten. Nur vom Kupfersalz schied sich einmal eine ganz geringe Menge nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in schön ausgebildeten, hellgrünen, seideglänzenden Nadeln ab.

Dieselben wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und im Tiegel verbrannt.

0,2816 Grm. Subst. gaben 0,0797 Grm. CuO.

Berechnet für $C_7H_3O_6NCu + 2$ aq.		Gefunden.
Cu	= 22,45 %	22,58 %

Leider war keine Wasserbestimmung vorausgegangen, und die Krystalle wieder zu erhalten gelang nicht, auch nicht beim Auflösen von Kupferoxyd in der wässerigen Lösung der Säure. Immer schied sich ein hellgrünes, amorphes, in heissem Wasser fast ganz unlösliches, jedenfalls basisches Salz ab.

Dampft man die wässerige Lösung des basischen Ammonsalzes auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich bei genügender Concentration weisse Nadeln ab, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren rein darstellen lassen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der kalten wässerigen Lösung derselben entwickelt sich Ammoniak. Ich hielt den Körper daher für ein saures Ammonsalz der Aminsäure, und in der Hoffnung, daraus vielleicht die Säure rein erhalten zu können, wurde die wässerige Lösung mit Salzsäure zersetzt. Es fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren ganz das Aussehen von Mekonsäure hatte. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Wasserbestimmung und Analyse liessen keinen Zweifel, dass der fragliche Körper wirklich Mekonsäure ist.

1,5600 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 120° 0,3283 Grm. an Gewicht.

Berechnet.	Gefunden.
21,26 % H_2O	21,05 %

0,2202 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,0453 Grm. H_2O und 0,3393 Grm. CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.
C_7	= 84 =	42,00 %	42,00 %
H_4	= 4 =	2,00 „	2,27 „
O_7	= 112 =	56,00 „	—
	200	100,00	

Es wird demnach mekonaminsaures Ammoniak beim Eindampfen in mekonsaures Ammon verwandelt. In Folge dessen ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die Mekonaminsäure schon beim Umkrystallisiren partiell zersetzt wird und ihr Amid gegen Hydroxyl austauscht. Diese theilweise Umwandlung würde den meist gefundenen Mehrgehalt an Kohlenstoff leicht erklären. Es wurde noch der Versuch gemacht eine salzsaure Verbindung der Aminsäure darzustellen. Zu

diesem Zwecke wurde der Körper in heisser concentrirter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich undeutlich krystallinische Massen ab, welche sich bei der qualitativen Prüfung sowohl chlor- wie stickstofffrei zeigten.

Durch Umkrystallisiren wurde die Substanz in Form von glänzenden Blättchen erhalten, welche als Mekonsäure zu erkennen nicht schwer fiel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der besprochene Körper eine wirkliche Aminsäure ist, wofür namentlich die leichte Rückbildung von Mekonsäure spricht. Von Interesse ist dabei der Umstand, dass sich die Verbindung so auffallend leicht, schon durch Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung der Monoäthermekonsäure bildet.

Einwirkung von Brom auf Mekonsäure und ihre Aether.

How[1]) gibt an, dass durch Einwirkung von Brom auf Mekonsäure sich unter Wärmeentwickelung Kohlensäure abspalte und Bromkomensäure entstehe. Eine Brommekonsäure hat er nicht erhalten.

Durch beständiges Abkühlen und ganz langsames, tropfenweises Eintragen von Brom hoffte ich die Kohlensäureentwickelung zu vermeiden und ein Bromderivat der Mekonsäure zu gewinnen.

10 Grm. ganz fein gepulverte Mekonsäure wurden in 100 Grm. Eiswasser suspendirt, und die berechnete Menge (ein Molekül) Brom ganz langsam unter beständigem Umschütteln und Abkühlen eingetragen, so dass die Temperatur nie über 0° stieg. Nach und nach ging Alles unter geringer Gasentwickelung in Lösung, doch schied sich auch nach 24stündigem Stehen nichts aus. Die Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es schieden sich lange, bräunliche quadratische Säulen aus, die sich als Bromkomensäure erwiesen. Später traten auch kleine glänzende Blättchen auf; ebenfalls Bromkomensäure mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 356.

Bromoxylbromkomensäure:

$$C_5HBrO_2\begin{cases}COOH\\OBr\end{cases} + 3H_2O.$$

Bei Anwendung von nur 40 Grm. Wasser auf 10 Grm. Mekonsäure und 9 Grm. Brom (ein Molekül) löste sich bei derselben vorsichtigen Behandlung ebenfalls der grösste Theil unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf, und aus der abfiltrirten Lösung schieden sich neben Blättchen von Bromkomensäure grosse gelbliche kompakte Krystalle ab. Dieselben wurden aus ganz wenig lauem Wasser umkrystallisirt und zeigten sich nun als sehr schön ausgebildete rhombische Tafeln.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Die Brombestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt: einmal einfach durch Fällen der wässerigen stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat, das andere Mal durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk. Beide Resultate stimmten überein.

1) 0,7195 Grm. Subst. gaben direct gefällt 0,5481 Grm. AgBr (0,3147 Grm. Br).

2) 0,6135 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,4649 Grm. AgBr (0,2671 Grm. Br).

3) 0,5170 Grm. Subst. gaben 0,1110 Grm. H_2O u. 0,3755 Grm. CO_2.

4) 0,3985 „ „ „ 0,0855 „ „ „ 0,2880 „ „

5) 0,4495 „ „ „ 0,0925 „ „ „ 0,3330 „ „

Berechnet für $C_6H_2Br_2O_5 + 3aq.$			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_6	= 72	= 19,56 %	—	—	19,8	19,7	19,6
H_8	= 8	= 2,17 „	—	—	2,34	2,38	2,29
Br_2	= 160	= 43,47 „	43,76	43,55	—	—	—
O_8	= 128	= 34,80 „	—	—	—	—	—
	368	100,00					

Diese Zahlen würden für eine Dibromkomensäure $C_5Br_2O_2\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + 3H_2O$ stimmen, doch ergab schon eine ganz oberflächliche Untersuchung, dass es sich hier um eine solche Verbindung nicht handeln konnte.

Der Körper gibt mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erhitzen aber sofort auf, indem die Verbindung dabei zersetzt wird. Es entsteht Monobromkomensäure. Letztere erhält man auch durch Erhitzen der Verbindung für sich allein. Bei 105° entweicht viel Brom und Wasser, zuletzt etwas Bromwasserstoff. Diese lockere Bindung des einen Atoms Brom lässt natürlich die Annahme einer Dibromkomensäure nicht zu.

Auch eine Verbindung von Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist denkbar. In diesem Falle darf man die charakteristische Reaktion auf unterbromige Säure erwarten, nämlich Bromentwickelung beim Uebergiessen des Körpers mit Bromwasserstoffsäure. Die Substanz zeigt aber dieses Verhalten nicht. Auch gab ein Versuch, die Verbindung aus Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure zu erhalten, ein negatives Resultat.

Durch verschiedene Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure, Zinn und Eisessig, Zink und Salzsäure erhielt ich immer Bromkomensäure. Schon schweflige Säure wirkt in dieser Richtung reducirend. So kann man aus einer concentrirten wässerigen Lösung der Verbindung durch Einleiten von Schwefligsäuregas die Bromkomensäure quantitativ abscheiden.

Diese Reactionen machten es wahrscheinlich, dass die Substanz ein Derivat der Monobromkomensäure sei, und ich versuchte nun aus dieser Säure den Körper durch Behandlung mit Brom zu gewinnen.

Ebenso wie die Mekonsäure behandelte ich Bromkomensäure mit ein Molekül Brom und erhielt nach zwölfstündigem Stehenlassen die gewünschte Verbindung in sehr schönen, grossen und gut ausgebildeten Krystallen. Da dieselben weder eine Dibromkomensäure, noch eine Verbindung von Komen- oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist, bleibt nur noch die Annahme übrig, dass das zweite Bromatom in das Hydroxyl der Bromkomensäure eingetreten und eine Bromoxylverbindung entstanden ist, wie ja ähnliche

Verbindungen von Benedikt[1]) aus dem Phenol und seinen Homologen dargestellt worden sind.

Dafür spricht auch das Verschwinden der Eisenreaktion und die ungemein leichte Zersetzbarkeit der Verbindung. Ihre Zusammensetzung ist demnach durch die Formel:

$$C_5HBrO_2\begin{cases}COOH\\OBr\end{cases} + 3H_2O$$

auszudrücken.[2])

Nachdem die Analyse ergeben hatte, dass zur Bildung der Verbindung zwei Moleküle Brom nöthig sind, wandte ich zu ihrer Darstellung folgendes Mengenverhältniss an:

10 Grm. Mekonsäure in 80 Grm. Wasser suspendirt wurden mit 18 Grm. Brom (2 Mol.) versetzt. Sorgsame Abkühlung, sowie sehr langsames Eintragen sind nicht nothwendig.

Auf diese Weise gelang es, den Körper stets sicher und gleich ganz rein zu erhalten. Dies ist von Wichtigkeit, da das Umkrystallisiren der Verbindung nur selten und blos in kleinen Mengen ohne Zersetzung gelingt. Grössere Portionen werden dabei stets in Bromkomensäure verwandelt.

Die Bromoxylbromkomensäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, Aether und Benzol, Eine charakteristische Reaktion ihrer wässerigen Lösung ist folgende:

Chlorbarium allein gibt damit keinen Niederschlag. Auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht eine ganz schwache gelbe Fällung. Fügt man wenig Ammoniak hinzu, so färbt sich die Masse roth und bildet dann einen voluminösen Niederschlag von orangerother Farbe.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 127.

[2]) Die leichte Reducirbarkeit der Bromoxylverbindungen durch schweflige Säure, welche dieselben mit den Chinonen theilen, scheint Benedikt bei seinem Bromoxyltribromphenol, $(C_6H_2Br_3)OBr$, nicht beobachtet zu haben. Ich erhielt auch durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Wasser, welches fein gepulvertes Bromoxyltribromphenol suspendirt enthielt, ganz reines Tribromphenol. Zn und HCl wirken nach Benedikt ebenso.

Die Verbindung, trocken erhitzt, giebt leicht Brom ab. Ich versuchte den zurückbleibenden Körper zu isoliren, bekam aber immer Bromkomensäure, auch als ich die Erhitzung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom vornahm, um den Einfluss des gleichzeitig frei werdenden Wassers zu verhindern. Es bleibt ein weisser fester Körper zurück, der, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, sich wie Bromkomensäure verhält. Ein anderes, besseres Lösungsmittel zu finden gelang mir nicht.[1])

Bromoxylbromkomensäureäther:

$$C_5HBrO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OBr\end{cases} + 2H_2O.$$

Derartige Bromoxylverbindungen gehören noch zu den Seltenheiten; es lag daher nahe zu versuchen, ob auch die Aether der Mekonsäure solche Körper zu bilden im Stande sind.

Bei diesen Versuchen wurde auf dieselbe Weise wie mit der Mekonsäure selbst verfahren.

10 Grm. der Monoäthermekonsäure wurden in 80 Grm. kalten Wassers suspendirt, und nach und nach 18 Grm. Brom (zwei Moleküle) eingetragen. Die Reaktion geht hier viel energischer vor sich als bei der Mekonsäure. Jeder Tropfen Brom zu der in Wasser fein vertheilten Aethersäure gebracht, verursacht Aufbrausen wie bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes durch stärkere Säuren. Nach dem Eintragen der berechneten Menge Brom ist Alles in Lösung gegangen, und nach kurzer Zeit, manchmal auch sofort, beginnt die Ausscheidung des neuen Produktes: kleine gelbliche Täfelchen, welche manchmal zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser war der Körper vollständig homogen und chemisch rein.

[1]) Bromoxylbromkomensäure konnte bis jetzt noch nicht direct aus Komensäure erhalten werden. Diese giebt stets nur Bromkomensäure, welche durch abermaliges Behandeln mit Brom erst in die gesuchte Verbindung übergeht.

Aus den Mutterlaugen scheiden sich nach längerem Stehen noch Nadeln aus, welche bei 140—141° schmelzen.

Ich versuchte die neue Bromverbindung über Schwefelsäure zu trocknen, dabei zersetzt sie sich jedoch. Das weisse Pulver färbt sich gelb, backt zusammen und zerfliesst endlich. Der Körper wurde daher zur Analyse nur an der Luft getrocknet. Das Brom wurde durch Glühen mit Aetzkalk bestimmt, die Verbrennuug mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1) 0,2368 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,2335 Grm. AgBr (0,0994 Grm. Br).

2) 0,2353 Grm. Subst. gaben 0,0628 Grm. H_2O u. 0,2198 Grm. CO_2.

3) 0,3364 „ „ „ 0,0898 „ „ „ 0,3146 „ „

Berechnet für $C_8H_6O_5Br_2 + aq.$				Gefunden.		
				1.	2.	3.
C_8	= 96	= 25,39 %		—	25,37	25,50
H_{10}	= 10	= 2,64	„	—	2,88	2,91
Br_2	= 160	= 42,32	„	41,98	—	—
O_7	= 112	= 29,65	„	—	—	—
	378	100,00				

Die Verbindung gibt wie die Bromoxylbromkomensäure mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt erst ein nach längerem Stehen mit Wasser, oder sofort beim Erhitzen, wodurch die ursprüngliche Substanz zersetzt wird.

Sie ist leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether; aus letzterem kann sie umkrystallisirt werden. Beim Versuch sie aus Wasser umzukrystallisiren zersetzt sie sich. Sie zerfällt auch im trockenen Zustande nach langem Stehen in geschlossenen Gefässen. Oeffnet man ein solches nach mehreren Monaten, so raucht der Inhalt stark von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig macht sich der süssliche Geruch nach Bromoform oder Bromäthyl bemerkbar und die ganze Masse ist feucht.

Der neue Körper ist analog der aus Mekonsäure mit Brom erhaltenen Verbindung als ein Bromoxylbromkomensäureäther: $C_5HBrO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OBr\end{cases}$ anzusehen, für welche Auffassung auch seine Zersetzungsprodukte sprechen.

Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser geht dieser Aether über in eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 140—141° schmilzt. Suspendirt man die fein gepulverte Substanz in Wasser und leitet Schwefligsäuregas ein, so verändert sich nach kurzer Zeit das Aussehen der Masse. Sie wird nach und nach krystallinisch, schneeweiss und glänzend. Durch Umkrystallisiren des Reduktionsproduktes aus Alkohol erhält man wieder die schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

Sie sind in heissem Wasser löslich. Die Lösung reagirt ganz schwach sauer und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

1) 0,2263 Grm. Subst., mit Kalk geglüht, gaben 0,1630 Grm. AgBr (0,0694 Grm. Br).

2) 0,3331 Grm. Subst. gaben 0,0845 Grm. H_2O u. 0,4500 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_7BrO_5$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_8	= 96 =	36,50 %	—	36,83 %
H_7	= 7 =	2,66 „	—	2,82 „
Br	= 80 =	30,42 „	30,66 %	—
O_5	= 80 =	30,42 „	—	—
	263	100,00		

Diese Zahlen passen anf den Bromkomensäureäther. Um die Identität des gefundenenen Körpers mit diesem Aether darzuthun, wurde versucht, denselben aus Bromkomensäure direkt darzustellen.

Bei 120° getrocknete Bromkomensäure wurde mit etwa drei Theilen absolutem Alkohol übergossen, und unter Erwärmen im Wasserbade längere Zeit trockene Salzsäure eingeleitet. Nach kurzem Stehen schieden sich Nadeln ab. Diese wurden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und dann aus heissem Wasser rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 204°. Durch diesen Schmelzpunkt, durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid, die leichte Löslichkeit in heissem Alkohol und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser wurde der Körper als Oxykomensäureäther[1]) erkannt.

[1]) Reibstein, dies. Journ. [2] 24, 287.

Es gelingt also auf diesem Wege nicht, den Bromkomensäureäther darzustellen, da schon längeres Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Bromkomensäure genügt, in derselben das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen.

Ich versuchte nun den Aether aus dem Silbersalz der Bromkomensäure mit Jodäthyl darzustellen. Die heisse concentrirte wässerige Lösung der Bromkomensäure wurde mit der berechneten Menge salpetersaurem Silber versetzt. Es scheidet sich sofort ein schwacher krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erkalten bedeutend vermehrt. Er besteht aus feinen glänzenden Nadeln, die sich im Lichte ein wenig schwärzen, ohne jedoch eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Die in Salpetersäure gelöste Verbindung wurde mit Salzsäure gefällt.

0,5191 Grm. trockne Substanz gaben 0,2029 Grm. AgCl (0,1527 Grm. Ag).

	Berechnet.	Gefunden.
Ag =	29,11 %	29,41 %

0,6746 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0160 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O =	2,42 %	2,37 %

Das Salz hat also die Zusammensetzung:

$$C_5HBrO_2 \begin{cases} COOAg \\ OH \end{cases} + \frac{1}{2} H_2O.$$

Dieses Salz wurde entwässert und mit Jodäthyl behandelt. Der alkoholische Auszug des Retorteninhalts schied beim Erkalten schöne weisse glänzende Nadeln ab. Sie schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140—141°.

0,2897 Grm. getrocknete Subst. gaben, mit Kalk geglüht, 0,2077 Grm. AgBr = 0,0884 Grm. Br.

	Berechnet.	Gefunden.
Br =	30,42 %	30,52 %

Die aus der ursprünglichen Bromverbindung durch schweflige Säure erhaltene Substanz ist also identisch mit

Monobromkomensäureäther, und der Körper, woraus sie entstanden, ist ebenfalls eine Bromoxylverbindung, und muss als Bromoxylbromkomensäureäther aufgefasst werden. Die Constitution des Körpers kann demnach durch folgende Formel ausgedrückt worden:

$$C_5 HBrO_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ OBr \end{cases} + 2 H_2 O.$$

Man erhält also durch Behandeln der Monoäthermekonsäure mit Brom eine ähnliche Verbindung wie aus der Mekonsäure selbst. Anders verhält sich gegen dieses Reagens die Diäthermekonsäure, sowie der Triäthyläther. Der Versuch sie zu bromiren blieb stets ohne Erfolg. Bei gleicher Behandlung der Diäthersäure trat weder Aufbrausen noch Lösung ein; ebensowenig wird der Triäthyläther durch Brom verändert.

Es scheint demnach, dass das Wasserstoffatom im Radikal der Mekonsäure: $(C_5 HO_2)'''$ nicht oder nur schwer substituirbar ist, und dass die Substitution im Hydroxyl nur dann eintritt, wenn gleichzeitig das eine Wasserstoffatom im Radikal der Komensäure $(C_5 H_2 O_2)''$ vertreten werden kann.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, wofür der Triäthyläther und seine Derivate, die Aethylmekon- und Aethylkomensäure den Beweis liefern. Das Hydroxyl der Mekonsäure ist dem Phenolhydroxyl vergleichbar. In Folge dessen ist das von Liebig als neutral bezeichnete Silbersalz analog dem sogenannten basisch salicylsauren Natron zusammengesetzt.

Die in wässeriger Lösung neutral reagirenden, bisher einfach saure Salze genannten Verbindungen sind wahre Neutralsalze der Mekonsäure.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im November 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. **Ernst Beckmann.**

[Aus d. chem.-pharm. Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

III. Verbindungen von Thonerde mit Baryt und Bariumsalzen. [1])

A. Verbindungen mit Chlorbarium.

1. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

a) Aus Chloraluminium und Baryt.

Nachdem die Behandlung von schwefelsaurer Thonerde mit Barythydrat weder zu einer Lösung noch festen Verbindung geführt hatte, worin Thonerde und Baryt zu gleichen Molekülen enthalten waren (vgl. S. 397), ist seiner Zeit zunächst versucht worden, den gewünschten Thonerdemonobaryt mit Hülfe von Chloraluminium zu gewinnen.

Versetzt man aber Barytwasser mit einer, wie früher (S. 390) aus Alaun dargestellten, Chloraluminiumlösung, bis die Flüssigkeit durch Thonerdehydrat bleibend getrübt wird, und kocht das Filtrat im Kolben ein, so scheiden sich krystallinische Krusten ab, in welchen zwar die Bestandtheile von je 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO, jedoch vereinigt mit denjenigen von 3 Mol. $BaCl_2$ angetroffen werden.

Ich nenne die entsprechend der Formel

$$Al_2O_3\,BaO\,3BaCl_2 . 6H_2O$$

zusammengesetzte Substanz Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Zwischen Filtrirpapier trocken gepresste Präparate verschiedener Darstellungen gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

53. I. 0,7511 Grm. Substanz gaben 0,7049 Grm. $BaSO_4$ und 0,0790 Grm. Al_2O_3.

0,3420 Grm. Substanz gaben 0,2917 Grm. AgCl.

II. 0,9038 Grm. Substanz gaben 0,8495 Grm. $BaSO_4$ und 0,0954 Grm. Al_2O_3.

0,5872 Grm. Substanz gaben 0,5051 Grm. AgCl.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. (2) **26**, 385 ff.

Berechnet für $Al_2O_3\,BaO\,3BaCl_2\,.\,6H_2O$.				Gefunden.	
				I.	II.
Al_2	= 55	= 5,57	%	5,62	5,64
Ba_4	= 548	= 55,47	„	55,19	55,27
O_4	= 64	= 6,48	„	—	—
Cl_6	= 213	= 21,56	„	21,10	21,28
$6H_2O$	= 108	= 10,92	„	—	—
	988	100,00			

Nach dem S. 390 Mitgetheilten muss beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Baryt und Chloraluminium eine bleibende Trübung sich dann einstellen, wenn zu je 4 Molekülen des ersteren über 1 Molekül des letzteren gefügt wird, indem sodann, wie nachfolgende Gleichungen zeigen, eine Zersetzung des zunächst entstandenen Aluminates beginnt:

$$4BaO + Al_2Cl_6 = Al_2O_3\,BaO + 3BaCl_2;$$

$$3(Al_2O_3BaO) + Al_2Cl_6 = 4Al_2O_3 + 3BaCl_2.$$

Somit erscheint die Flüssigkeit, welche oben zur Darstellung von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium gedient hat, nur als eine Auflösung dieser Substanz selbst, wenn man davon absieht, dass die Chloraluminiumlösung von ihrer Darstellung her Chlorkalium und etwas Chlorbarium enthielt.

Die Anwesenheit letztgenannter Salze ist für die Darstellung der Trichlorbariumverbindung ohne jede Bedeutung; denn wie sich ergeben hat, wird die Substanz beim Einkochen ihrer wässerigen Lösung mit unveränderter Zusammensetzung zurückerhalten und lässt sich, wenn überhaupt erforderlich, durch solches Umkrystallisiren reinigen.

Zu den nachfolgenden Versuchen ist ausschliesslich ein in dieser Weise gereinigtes Präparat verwendet worden.

54. 0,7403 Grm. desselben gaben 0,7002 Grm. $BaSO_4$ und 0,0758 Grm. Al_2O_3.

0,5020 Grm. desselben gaben 0,4358 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,47 %; Ba [55,47] 55,61 %; Cl [21,56] 21,48 %.

b) Aus Thonerdedibaryt und Chlorbarium.

Die leichte Abspaltbarkeit von Baryt aus Thonerdedibaryt liess vermuthen, dass auch aus diesem, durch Ein-

wirkung einer genügenden Menge Chlorbarium, Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entstehen werde.

Beim Einkochen einer Lösung gleicher Mengen Thonerdedibaryt und Chlorbarium[1]) (1 Mol. u. 2 Mol.) wird ersterer unverändert zurückerhalten.

55. 0,6602 Grm. Substanz gaben 0,6162 Grm. $BaSO_4$ und 0,1364 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,66 %; BaO [61,32] 61,29 %.

Indessen bildet sich wirklich eine aus der Trichlorbariumverbindung bestehende Kruste, wenn man auf 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt 3 Theile (6 Mol.) oder mehr Chlorbarium verwendet.

56. 0,5464 Grm. der erhaltenen Substanz gaben 0,5156 Grm. $BaSO_4$ und 0,0573 Grm. Al_2O_3.

0,3927 Grm. der erhaltenen Substanz gaben 0,3387 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,60 %; Ba [55,47] 55,48 %; Cl [21,56] 21,34 %.

Dieselbe Substanz fällt als ein aus Nädelchen bestehendes Pulver nieder, wenn einer nicht zu verdünnten, kalten oder heissen Thonerdedibarytlösung Chlorbarium in hinreichender Menge zugefügt wird. Ist in der Wärme operirt worden, so scheidet die erkaltende Flüssigkeit an der Gefässwandung wasserklare, stark glänzende, kurze Prismen der Trichlorbariumverbindung ab.

57. Eine Lösung von 5 Grm. Thonerdedibaryt in 85 Grm. Wasser erschien nach Zusatz von 24 Grm. Chlorbarium bei gewöhnlicher Temperatur stark getrübt; durch weitere 6 Grm. dieses Salzes entstand ein reichlicher, aus mikroskopischen, kurzen, meist isolirten Nädelchen bestehender Niederschlag.

0,3995 Grm. desselben gaben 0,3309 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [21,56] 20,49 %.

58. In derselben Menge Thonerdedibarytlösung, wie vorhin, erzeugte das dort zur Verwendung gekommene Gewicht Chlorbarium auch bei Siedhitze eine pulverige Abscheidung (I). Das Filtrat hiervon lieferte während des Erkaltens grössere Kryställchen (II), von welchen nach einigen Stunden etwa 2 Grm. gesammelt werden konnten.

---

[1]) Chlor-, Brom-, Jodbarium sind zu Versuchen stets im wasserhaltigen Zustande verwendet worden.

I. 0,4932 Grm. der pulverigen Abscheidung gaben 0,4655 Grm. $BaSO_4$ und 0,0507 Grm. Al_2O_3.

0,3348 Grm. der pulverigen Abscheidung gaben 0,2882 Grm. AgCl.

II. 0,4757 Grm. Kryställchen gaben 0,4478 Grm. $BaSO_4$ und 0,0506 Grm. Al_2O_3.

0,4897 Grm. Kryställchen gaben 0,4187 Grm. AgCl.

Gefunden: I. Al [5,57] 5,49 %; Ba [55,47] 55,50 %; Cl [21,56] 21,30 %.
„ II. Al [5,57] 5,68 %; Ba [55,47] 55,35 %; Cl [21,56] 21,15 %.

59. Die obigen Mengen Thonerdedibaryt und Chlorbarium gaben mit 150 Grm. Wasser eine klare Lösung, welche, auf 65 Grm. eingekocht, feste Substanz abzuscheiden begann. Von der durch weiteres Concentriren erhaltenen krystallinischen Kruste gaben:

0,5660 Grm. 0,5347 Grm. $BaSO_4$ und 0,0597 Grm. Al_2O_3.
0,5899 „ 0,5097 „ AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,63 %; Ba [55,47] 55,53 %; Cl [21,56] 21,38 %.

Während eine kochende wässerige Lösung der Trichlorbariumverbindung erst bei einer Concentration 1 = 3,5 (vgl. folg. S.) die gelöste Substanz abzuscheiden beginnt, erfolgt nach obigen Versuchen die Abscheidung der Trichlorbariumverbindung auch bei Gegenwart von ziemlich viel Wasser, wenn dasselbe durch Chlorbarium in eine concentrirte Lösung dieses Salzes verwandelt wird.

c) Aus Thonerdemonobaryt und Chlorbarium.

Auch aus einer mässig verdünnten Lösung von Thonerdemonobaryt fällt beim Sättigen mit Chlorbarium die Trichlorbariumverbindung nieder.

60. 16 Grm. einer Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt lieferten auf Zusatz von 6 Grm. Chlorbarium einen aus zarten Prismen bestehenden Niederschlag.

0,2985 Grm. desselben gaben 0,2772 Grm. $BaSO_4$ und 0,0302 Grm. Al_2O_3.

0,1790 Grm. desselben gaben 0,1494 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,40 %; Ba [55,47] 54,60 %; Cl [21,56] 20,65 %.

Endlich scheidet sich die Trichlorbariumverbindung ebenso aus ihrer eigenen Lösung durch Zusatz von Chlorbarium ab.

61. Eine Lösung von 5 Grm. Trichlorbariumverbindung in 55 Grm. Wasser wurde durch 12 Grm. Chlorbarium schwach getrübt, durch weitere 8 Grm. stark gefällt.

0,4033 Grm. des Niederschlages gaben 0,3316 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [21,56] 20,34 %.

Herr Dr. Fock theilt mir über Kryställchen von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium, welche sich (bei Versuch 58) in einer erkaltenden Flüssigkeit gebildet hatten, Folgendes mit:

„Mikroskopische Krystalle, welche nach ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehören; tafelförmig nach (100) $\infty\bar{P}\infty$, begrenzt von einem stumpfen Prisma und an dem einen, stets allein ausgebildeten Ende von einem Doma 0,11 (Winkel $011 : 0\bar{1}1 = 75^0$)."

Die Kryställchen sind glasglänzend, hart und spröde. Gegen Wasser verhält sich die Verbindung ganz ähnlich wie Thonerdedibaryt. Ihr nur schwach salzig schmeckendes Pulver löst sich kaum in kaltem, aber bereits in der sechsfachen Menge kochendem Wasser binnen Kurzem etwas trübe auf. Beim Einkochen der Lösung kleinerer Mengen (5—10 Grm.) des Salzes beginnt die Abscheidung desselben erst, wenn bis auf das $3^1/_2$fache seines Gewichtes concentrirt ist. Während des Erkaltens krystallisirt noch eine geringe Menge Substanz aus; dann bleibt die Lösung lange unverändert. Erhitzt man dieselbe aber in einem geschlossenen Rohr durch siedendes Wasser, so beginnt alsbald die Abscheidung mikroskopischer Kryställchen, welche schon nach einer halben Stunde die Flüssigkeit zur Hälfte erfüllen und sich bei der Analyse als unveränderte Trichlorbariumverbindung ausweisen.

62. 0,1070 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm. AgCl.
0,1207 „ „ „ 0,0139 „ H_2O.

Gefunden: Cl [21,56] 21,27 %; H_2O [10,92] 11,52 %.

Wie Thonerdedibaryt, so kann also auch die in Rede stehende Verbindung aus der concentrirten Lösung durch blosses Erhitzen zur Abscheidung gebracht werden.

Alkohol fällt die Trichlorbariumverbindung in der Hitze aus ihrer wässerigen Lösung unverändert in Form eines aus undeutlichen Kryställchen bestehenden Niederschlages.

68. Von dem in einer Lösung 1 = 20 durch die vierfache Menge Alkohol entstandenen Niederschlage gaben:

0,4788 Grm. 0,4507 Grm. $BaSO_4$ und 0,0479 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al [5,57] 5,34 %; Ba [55,47] 55,35 %.

Der Barytgehalt einer Lösung der Trichlorbariumverbindung lässt sich annähernd titrimetrisch feststellen (S. 396).

64. I. 1,2325 Grm. Substanz erforderten zur Neutralisation 25,3 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure,

II. 2,4612 Grm. Substanz erforderten zur Neutralisation 49,8 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure,

entsprechend BaO [15,81] I. 16,14 %; II. 15,48 %.

Beim Einkochen gelöster Trichlorbariumverbindung mit ihrem doppelten Gewicht Barythydrat (1 Mol. mit 6,3 Mol.) wird Thonerdedibaryt abgeschieden.

65. 0,6195 Grm. der gewonnenen Krystalle gaben 0,5801 Grm. $BaSO_4$ und 0,1273 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,55 %; BaO [61,32] 61,49 %.

Nimmt man an, dass bei der Einwirkung von Chlorbarium auf Thonerdedibaryt 1 BaO des letzteren durch 1 $BaCl_2$ ersetzt wird, so erscheint die Trichlorbariumverbindung als eine Vereinigung von 1 Mol. wasserfreiem Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium (S. 480), 2 Mol. wasserfreiem Chlorbarium und 6 Mol. Wasser = $Al_2O_3BaOBaCl_2.2BaCl_2.6H_2O$. Sonderbarer Weise genügt der Wassergehalt der Substanz gerade, um das gesammte darin angenommene wasserfreie Chlorbarium in das gewöhnliche wasserhaltige Salz überzuführen, wodurch man zu der Annahme verleitet werden könnte, dass hier $Al_2O_3BaOBaCl_2$ und $BaCl_2$ in Verbindung mit der gleichen Anzahl von Wassermolekülen zusammenkrystallisirt seien, entsprechend der Formel

$$Al_2O_3BaOBaCl_2.2H_2O + 2(BaCl_2.2H_2O).$$

Das Verhalten der Substanz in der Hitze (vgl. Tab. II, D, S. 498) zeigt aber, dass darin wasserhaltiges Chlor-

barium als solches nicht angenommen werden darf; denn während in trockener Luft letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur (s. weiter unten) viel Wasser verliert, giebt davon die Trichlorbariumverbindung bei 140° noch nichts ab.

Von 155° an entweicht aus dieser Substanz das Wasser unter denselben Erscheinungen wie bei den bisher besprochenen Aluminaten. Jede successive Erhöhung der Temperatur hat eine Herabminderung des Wassergehaltes um ein Bestimmtes zur Folge; das Gewicht bleibt aber für kein grösseres Temperaturintervall constant. Das letzte Mol. Wasser wird bei 260° noch fast vollständig zurückgehalten.

Grössere Partikeln der Trichlorbariumverbindung decrepitiren nur bei raschem Erhitzen; wird die Temperatur langsam gesteigert, so behält die Substanz ihre Form wesentlich bei; auch über dem Gebläse findet ein Zusammenschmelzen nicht statt.

Kohlensäure fällt aus der wässerigen Lösung der Trichlorbariumverbindung mikroskopische Krystallnädelchen. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur Chlorbarium.

Auf die feste Verbindung wirken in der Glühhitze Kohlensäure, Luft und Wasserstoff kaum ein.

2. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Wenn auf eine Lösung von Thonerdedibaryt etwas weniger als die zur Entstehung der Trichlorbariumverbindung erforderliche Menge Chlorbarium wirkt, so bildet sich Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Nicht allein von dem gegenseitigen Verhältniss der in Reaction gebrachten festen Substanzen, sondern auch von der Menge des verwendeten Wassers ist es abhängig, ob Tri- oder Monochlorbariumverbindung erhalten wird. Eine nur Trichlorbariumverbindung abscheidende Flüssigkeit kann durch wenig Wasser in eine solche verwandelt werden, aus welcher nur Monochlorbariumverbindung krystallisirt. So liefert eine durch Einkochen auf 200 Grm. gebrachte wässerige Auf-

lösung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Chlorbarium beim Erkalten eine Krystallisation der Trichlorbariumverbindung; hat man aber nur bis auf 225 Grm. concentrirt, so besteht die sich bildende krystallinische Abscheidung fast nur aus Monochlorbariumverbindung (vgl. Versuche 66 u. 70).

Eine zwischen der Tri- und Monochlorbariumverbindung stehende Substanz, etwa mit den Bestandtheilen von 2 Mol. Chlorbarium im Molekül, existirt wie es scheint nicht. Bringt man die obige Salzlösung auf z. B. 215 Grm., so scheidet sich beim Erkalten zunächst Trichlorbariumverbindung in rhombischen Prismen ab; sobald aber in Folge der Bildung dieser Substanz die Concentration der Chlorbariumlösung unter eine bestimmte Grenze herabgedrückt ist, entstehen kleine Wärzchen der Monochlorbariumverbindung. Dass die so gewonnenen und unter möglichster Vermeidung von Verlusten isolirten Krystallisationen Gemenge nur dieser beiden Substanzen sind, ist sowohl durch die Analysen, als auch die, von Herrn Dr. Fock freundlichst ausgeführten, mikroskopischen Untersuchungen erwiesen worden.

Lösungen von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Chlorbarium in 300 Grm. Wasser lieferten nach dem Einkochen auf das unten angegebene Gewicht beim Erkalten Krystallisationen, deren Analyse zu nachfolgenden Zahlen führte.

66.	Gewicht	200 Grm.	0,4303	Grm.	Subst.	gaben	0,4022 Grm.	$BaSO_4$
						und	0,0472 „	Al_2O_3.
			0,4837	„	„	gaben	0,4055 „	AgCl.
67.	„	210 „	0,7332	„	„	„	0,6733 „	$BaSO_4$
						und	0,0809 „	Al_2O_3.
			0,5678	„	„	gaben	0,4603 „	AgCl.
68.	„	215 „	0,5805	„	„	„	0,4850 „	$BaSO_4$
						und	0,0765 „	Al_2O_3.
			0,3980	„	„	gaben	0,2567 „	AgCl.
69.	„	220 „	0,4797	„	„	„	0,3800 „	$BaSO_4$
						und	0,0675 „	Al_2O_3.
			0,3960	„	„	gaben	0,2275 „	AgCl.
70.	„	225 „	0,4115	„	„	„	0,2947 „	$BaSO_4$
						und	0,0645 „	Al_2O_3.
			0,3310	„	„	gaben	0,1430 „	AgCl.

71. Gewicht 250 Grm. 0,3633 Grm. Subst. gaben 0,2543 Grm. $BaSO_4$
und 0,0580 „ Al_2O_3.
0,3062 „ „ gaben 0,1223 „ AgCl.

Diese sämmtlichen Werthe lassen sich auf Mischungen von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium mit dem Präparat **71**, d. i. Monochlorbariumverbindung, beziehen.

Berechnung

			Berechnet.	Gefunden.
zu **66.** 94,70	$Al_2O_3BaO3BaCl_2.6H_2O$	Al	5,72 %	5,86 %
5,30	Präp. **71**	Ba	54,71 „	54,96 „
		Cl	20,94 „	20,74 „
„ **67.** 88,43	„	Al	5,91 „	5,89 „
11,60	„	Ba	53,81 „	53,99 „
		Cl	20,21 „	20,05 „
„ **68.** 53,90	„	Al	6,93 „	7,04 „
46,10	„	Ba	48,87 „	49,13 „
		Cl	16,17 „	15,96 „
„ **69.** 37,47	„	Al	7,42 „	7,51 „
62,53	„	Ba	46,52 „	46,58 „
		Cl	14,26 „	14,21 „
„ **70.** 6,78	„	Al	8,32 „	8,37 „
93,22	„	Ba	42,13 „	42,11 „
		Cl	10,67 „	10,69 „
„ **71.** 0,00	„	Al	—	8,52 „
100,00	„	Ba	—	41,16 „
		Cl	—	9,88 „

Herr Dr. Fock theilt mir über einige Präparate das Folgende mit:

Zu **66.** „Krystalle, welche mit Sicherheit dem Präparat **71** zuzuschreiben wären, wurden nicht beobachtet; doch können unter den undeutlich ausgebildeten sich wohl solche vorfinden."

Zu **69.** „Auch unter dem Mikroskop als Gemenge von **66** u. **71** zu erkennen; die grösseren Körnchen entsprechen meist **71**."

Aus Thonerdedibaryt erhaltene Monochlorbariumverbindung ist nur annähernd entsprechend der Formel

$$Al_2O_3BaOBaCl_2.11H_2O$$

zusammengesetzt. Besonders ist die Menge des vorhandenen Chlors, dem Barium gegenüber, stets zu gering.

72. In der mit etwas Wasser versetzten Mutterlauge von der Trichlorbariumverbindung (Präparat **56**) bildeten sich isolirte Kryställchen.

0,5477 Grm. derselben gaben 0,3847 Grm. $BaSO_4$ und 0,0830 Grm. Al_2O_3.

0,3693 Grm. derselben gaben 0,1458 Grm. AgCl.

73. Eine Lösung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 30 Grm. Chlorbarium in 170 Grm. Wasser schied 9,2 Grm. Krystallkruste ab.

0,4998 Grm. davon gaben 0,3477 Grm. $BaSO_4$ und 0,0765 Grm. Al_2O_3.

0,2944 Grm. davon gaben 0,1143 Grm. AgCl.

Berechnet für $Al_2O_3 BaO BaCl_2 . 11H_2O$.

Al_2	= 55	= 8,31 %	
Ba_2	= 274	= 41,39	„
O_4	= 64	= 9,67	„
Cl_2	= 71	= 10,72	„
$11H_2O$	= 198	= 29,91	„
	662	100,00	

Gefunden.

	71.	72.	73.
Al	8,52 % = 2,07 At.	8,09 % = 1,95 At.	8,17 % = 1,99 At.
Ba	41,16 „ = 2,00 „	41,30 „ = 2,00 „	40,90 „ = 2,00 „
Cl	9,88 „ = 1,85 „	9,77 „ = 1,83 „	9,60 „ = 1,81 „

Herr Dr. Fock bezeichnet Präparat **72** als „Kryställchen, identisch in der Form mit Präparat **71**, nur mehr dick-tafelförmig und trübe, daher optisch nicht zu bestimmen."

b) Aus Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Da der zu geringe Chlorgehalt in obigen Präparaten muthmasslich durch den bei ihrer Bildung freiwerdenden Baryt veranlasst war, so ist versucht worden, eine reinere Substanz aus der Trichlorbariumverbindung durch Einwirkung von Wasser zu gewinnen.

Nach dem weiter oben Mitgetheilten liefert eine genügend concentrirte Lösung der Trichlorbariumverbindung in der Hitze Krystallisationen des unveränderten Salzes.

Ueberlässt man aber die bis zur beginnenden Salzabscheidung eingekochte und nach dem Erkalten filtrirte Lösung sich selbst, so bringt nach einiger Zeit, analog wie bei der Thonerdedibarytlösung (vgl. S. 408), das Wasser seinen zersetzenden Einfluss zur Geltung. und unter Abspaltung von 2 Mol. Chlorbarium scheidet sich krystallinisches Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium aus. Die Präparate, welche aus solchen, überschüssiges Chlorbarium — aber keinen freien Baryt — enthaltenden Lösungen gewonnen worden sind, be-

sitzen Barium und Chlor im richtigen gegenseitigen Verhältniss, indessen relativ zu viel Thonerde.

74. 0,2303 Grm. Substanz gaben 0,1620 Grm. $BaSO_4$ und 0,0395 Grm. Al_2O_3.

0,1563 Grm. Substanz gaben 0,0658 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 9,16 % = 2,21 At.; Ba [41,39] 41,36 % = 2 At.;
Cl [10,72] 10,41 „ = 1,94 „ .

Verdünntere Lösungen der Trichlorbariumverbindung (1 = 12) trüben sich nach einigen Stunden in Folge der Abscheidung einer gelatinös-schleimigen, thonerdereichen Substanz (vgl. Versuch 81), welche auch den zu hohen Thonerdegehalt des vorigen Präparates veranlasst haben dürfte. Nach längerer Zeit entstehen ausserdem glasglänzende, wasserhelle, leicht isolirbare Kryställchen der Monochlorbariumverbindung. Dieselben stimmen bezüglich ihrer Zusammensetzung mit den aus Thonerdedibaryt — bei Gegenwart freien Baryts — gewonnenen Präparaten überein.

75. Aus einer, 5 Grm. Trichlorbariumverbindung enthaltenden, 60 Grm. betragenden Lösung hatten sich nach sechs Wochen 1,2 Grm. Kryställchen abgeschieden.

0,3367 Grm. derselb. gab. 0,2349 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0526 Grm. Al_2O_3.
0,3097 Grm. derselben gaben 0,1204 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 8,34 % = 2,03 At.; Ba [41,39] 41,02 % = 2 At.;
Cl [10,72] 9,62 „ = 1,81 „ .

Die Abscheidung der Monochlorbariumverbindung wird durch Baryt, und zwar zunehmend mit dessen Menge beschleunigt.

In der aus Thonerdedibaryt und Chlorbarium bereiteten wässerigen Lösung, welche das Präparat 71 lieferte, begann die Krystallisation bald nach dem Erkalten.

76. Dagegen blieb eine mit Hülfe von 39,6 Grm. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium und 50,7 Grm. Chlorbarium dargestellte Lösung, welche von der vorhergehenden nur durch den Gehalt einer gleichen Anzahl Thonerde- und Barytmoleküle unterschieden war, 30 Stdn. hindurch vollkommen unverändert. Nach acht Tagen betrug die Abscheidung 20 Grm. und bestand:

I. aus einer verworren-krystallinischen, durchscheinenden Kruste,
II. aus weissen Warzen, welche, später entstanden, dieselbe stellenweise bedeckten.

0,3687 Grm. der Abscheidung I lieferten 0,2589 Grm. $BaSO_4$ und 0,0595 „ Al_2O_3.
0,4298 „ „ „ I „ 0,1850 „ AgCl.
0,2315 „ „ „ II „ 0,1635 „ $BaSO_4$ und 0,0390 „ Al_2O_3.
0,2685 „ „ „ II „ 0,1150 „ AgCl.

Gefunden: I. Al [8,31] 8,62 % = 2,08 At.; Ba [41,39] 41,29 % = 2 At.; Cl [10,72] 10,65 % = 1,99 At.
„ II. Al [8,31] 9,00 % = 2,16 At.; Ba [41,39] 41,53 % = 2 At.; Cl [10,72] 10,60 % = 1,97 At.

77. Je 100 Grm. der nach den Angaben des vorigen Versuchs bereiteten Lösung wurden mit 0, 0,6, 1,2, 2,4 Grm. Barythydrat versetzt; die Krystallisation begann nach bezw. 36, 6, 3, ¾ Stunden. Nach 14 Tagen waren alle Abscheidungen gleich beträchtlich.

Bei Verwendung von 2,4 Grm. Barythydrat enthielt die Lösung auf je 1 Mol. Al_2O_3 fast genau 2 Mol. BaO (wie die Flüssigkeit, aus welcher Präparat **71** resultirte). Von den abgeschiedenen, mikroskopischen, manchmal regelmässig-sechseckigen Täfelchen gaben 0,1828 Grm. 0,0735 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [10,72] 9,95 %.

c) Aus Thonerdemonobaryt.

Der geeignet concentrirte wässerige Auszug von in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt giebt, wie nach den Angaben unter *b*) vorauszusehen war, beim Behandeln mit nicht zu viel Chlorbarium Präparate, welche Chlor und Barium im richtigen gegenseitigen Verhältniss, aber etwas zu viel Aluminium enthalten.

78. 0,3110 Grm. Subst. lieferten 0,2190 Grm. $BaSO_4$ und 0,0523 Grm. Al_2O_3.

0,2810 Grm. Substanz lieferten 0,1199 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 8,98 % = 2,17 At.; Ba [41,39] 41,41 % = 2 At.; Cl [10,72] 10,56 % = 1,97 At.

Ebenso wie Thonerdemonobaryt, lässt sich, den beschriebenen Versuchen zufolge, auch dessen Monochlorbariumverbindung schwierig ganz rein erhalten. Uebrigens ist die reine Substanz unzweifelhaft entsprechend der Formel $Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11H_2O$ zusammengesetzt.

Die Kryställchen von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium sind nach den Mittheilungen des Herrn Dr. Fock über das Präparat 71: „mikroskopische, anscheinend hexagonale Tafeln mit einer Pyramide als Randfläche; die optische Untersuchung zeigt, dass es rhombische Combinationen sind, abgeleitet von einem Prisma von sehr nahe 60°; nach diesem Prisma kommen auch Zwillinge vor."

Von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium unterscheidet sich die Monochlorbariumverbindung, ausser in der Form, durch Fettglanz und geringere Härte.

Sie ist fast geschmacklos und löst sich in kaltem Wasser nur äusserst langsam, giebt aber schon mit der doppelten Menge siedendem Wasser alsbald eine trübe Lösung.

Erhitzen der Substanz, selbst über dem Gebläse, bringt keine sichtliche Veränderung hervor.

Von den 11 Mol. Wasser werden (vgl. Tab. II, E, S. 499) bei 110° nur etwa 3 Moleküle zurückgehalten. Successives Erhitzen auf 160° und 250° reducirt den Wassergehalt auf ungefähr 2 und 1 Moleküle. Für grössere Temperaturdifferenzen zeigt sich auch hier nirgends eine Constanz des Gewichtes.

Was bezüglich des Verhaltens der Trichlorbariumverbindung gegen Kohlensäure, Luft und Wasserstoff gesagt ist, gilt auch für die Monochlorbariumverbindung.

Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 über 1 Mol. BaO enthalten, nehmen beim Glühen in Kohlensäure kaum mehr als eine diesem Ueberschuss äquivalente Menge des Gases auf.

79. 0,3690 Grm. des mit Kohlensäure behandelten Glührückstandes von Präparat **73** gaben 0,0053 Grm. CO_2.

Zusammensetzung der Substanz:

Al_2O_3	22,06 %	= 1	Mol.
BaO	36,00 „	= 1,10	„
$BaCl_2$	40,51 „	= 0,91	„
CO_2	1,43 „	= 0,15	„
	100,00		

3. Chlorärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Fügt man zu Thonerdedibarytlösungen von geeigneter Concentration weniger Chlorbarium, als zur Entstehung der Monochlorbariumverbindung erforderlich ist, so bilden sich im Aussehen mit letzterer fast übereinstimmende Abscheidungen chlorärmerer Substanzen.

In denselben ist, soweit sie analysirt sind, das Verhältniss von 2 Al : 2Ba annähernd erhalten.

80. Aus 100 Grm. einer Lösung, welche 10 Grm. (1 Mol.) Thonerdedibaryt und 5 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium enthielt, wurde bei 12stündigem Stehen eine wie folgt zusammengesetzte Krystallisation gewonnen:

I. 0,3334 Grm. Substanz gaben 0,2305 Grm. $BaSO_4$ und
0,0537 „ Al_2O_3.
0,2345 „ „ „ 0,0672 „ AgCl.

Die Mutterlauge von I. schied, nach dem Einkochen auf 30 Grm., weitere krystallinische Substanz ab.

II. 0,1292 Grm. derselben gaben 0,0874 Grm. $BaSO_4$ und
0,0206 „ Al_2O_3.
0,0906 „ „ „ 0,0282 „ AgCl.

	Gefunden.			
	I.		II.	
Al	8,60 %	= 2,11 At.	8,51 %	= 2,13 At.
Ba	40,65 „	= 2,00 „	39,78 „	= 2,00 „
Cl	7,09 „	= 1,35 „	7,70 „	= 1,50 „

b) Aus Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Eine wässerige Lösung der Monochlorbariumverbindung (1 = 10) trübt sich bei mehrstündigem Stehen. Die durch längeres Erwärmen auf 40° pulverig werdende Abscheidung ist arm an Barium und besonders an Chlor.

81. Die Lösung von 4 Grm. Monochlorbariumverbindung lieferte in acht Tagen 0,4 Grm. aus mikroskopischen Körnchen bestehende Substanz.

0,1690 Grm. derselben gaben 0,0380 Grm. $BaSO_4$ und
0,0836 „ Al_2O_3.
0,0866 „ „ „ 0,0054 „ AgCl.

Gefunden: Al 26,41 % = 20,00 At.; Ba 13,22 % = 2 At.;
Cl 1,54 „ = 0,90 „ .

Aus den bei der Darstellung von chlorhaltigen Bariumaluminaten gemachten Beobachtungen geht hervor, dass sich die verwendeten Agentien in ihrer Wirkung bald unterstützen, bald schwächen; wenn von dem Wassergehalte der Aluminate abgesehen wird, erkennt man ein Bestreben:

1) des Wassers (bei niederer Temperatur), durch Abspaltung von Chlorbarium und Baryt thonerdereichere Abscheidungen zu bilden,

2) des Baryts, die Abspaltung des Chlorbariums zu befördern,

3) des Chlorbariums, den Baryt bis auf 1 Molekül zu verdrängen,

4) des Baryts und des Chlorbariums, den Einfluss des Wassers zu beseitigen und weiterhin — durch Addition — thonerdeärmere Verbindungen zu erzeugen.

B. Verbindungen mit Brombarium.

1. Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Einen dem Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entsprechenden Körper mit Hülfe von Brombarium darzustellen, gelingt nicht. Selbst wenn man sehr grosse Mengen des letzteren auf concentrirte Lösungen von Thonerdedi- oder -monobaryt wirken lässt, bildet sich immer nur Thonerdemonobaryt-Monobrombarium. Dasselbe stimmt mit der bezüglichen chlorhaltigen Substanz im Aussehen überein und ist ihr analog zusammengesetzt.

Während des Einkochens einer Lösung von Thonerdedibaryt und seiner doppelten Menge Brombarium (1 Mol. u. 3 Mol.) krystallisirt reiner Thonerdedibaryt aus (vgl. Vers. 55).

82. Bei Verwendung von 20 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium begann die Abscheidung nach dem Concentriren auf 165 Grm.

0,5070 Grm. der zunächst auskrystallisirten Substanz gaben 0,4675 Grm. $BaSO_4$ und 0,1055 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,81 %; BaO [61,32] 60,55 %.

Aus einer Lösung von 1 Theil Thonerdedibaryt und 4 Theilen Brombarium (1 Mol. u. 6 Mol.) fällt dagegen beim

Einkochen krystallinisches Pulver nieder, welches wohl als ein Gemisch von Monobrombariumverbindung mit basischem Brombarium (s. dieses weiter unten) betrachtet werden muss.

83. Bei Verwendung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium begann die Abscheidung nach dem Concentriren auf 80 Grm. Aus der bis 60 Grm. eingeengten Flüssigkeit konnten 8,4 Grm. Substanz gesammelt werden.

1,0114 Grm. der letzteren gaben 0,7727 Grm. $BaSO_4$ und
0,0898 „ Al_2O_3.
0,4010 „ „ „ „ 0,2430 „ AgBr.

Gef.: Al 4,74 % = 1,05 At.; Ba 44,92 % = 2 At.; Br 25,79 % = 1,96 At.

Man sieht, dass der Neigung des Thonerdedibaryts, aus siedender Lösung sich unverändert abzuscheiden, durch die Massenwirkung des Brombariums gesteuert wird.

Die Abscheidung von Thonerdedibaryt aus der obigen bromärmeren Flüssigkeit (82) hört bei Unterbrechung des Siedens sofort auf, und alsbald entstehen Kryställchen der Monobrombariumverbindung.

84. Eine Lösung von 20 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium lieferte nach dem Concentriren auf 200 Grm. in zwölf Stunden 15 Grm. der nachstehend analysirten Krystalle.

0,3335 Grm. derselben gaben 0,2110 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0482 Grm. Al_2O_3.
0,3597 „ „ „ 0,1712 „ AgBr.

Nach geeignetem Concentriren bildet sich auch in der erwähnten brombariumreicheren Lösung (83) beim Erkalten eine nur aus Monobrombariumverbindung bestehende Krystallisation.

85. Aus 200 Grm. einer Lösung, welche 20 Grm. Thonerdedibaryt und 80 Grm. Brombarium enthielt, wurden davon 15 Grm. gewonnen.

0,5860 Grm. Subst. gaben 0,3690 Grm. $BaSO_4$ und 0,0845 Grm. Al_2O_3.
0,6200 „ „ „ 0,3040 „ AgBr.

Berechnet für $Al_2O_3 BaO BaBr_2 . 11H_2O$.			Gefunden.	
			84.	85.
Al_2	= 55 =	7,32 %	7,72 % = 2,07 At.	7,70 % = 2,07 At.
Ba_2	= 274 =	36,49 „	37,20 „ = 2,00 „	37,02 „ = 2,00 „
O_4	= 64 =	8,52 „	—	—
Br_2	= 160 =	21,30 „	20,25 „ = 1,86 „	20,86 „ = 1,93 „
$11H_2O$	= 198 =	26,37 „	—	—
	751	100,00		

Der beim Entstehen von Monobrombariumverbindung aus Thonerdedibaryt nothwendig freiwerdende Baryt wird aus der Mutterlauge durch Zusatz von Alkohol, worin Brombarium löslich ist, nicht als Barythydrat (vgl. dieses), sondern in Verbindung mit Brombarium als basisches Brombarium (s. auch dieses) zugleich mit geringen Mengen bromhaltiger Aluminate (vgl. Versuch 90) gefällt.

86. 0,5427 Grm. eines solchen Niederschlages gaben 0,4207 Grm. $BaSO_4$ und 0,0180 Grm. Al_2O_3.

0,4783 Grm. desselben Niederschlages gaben 0,2710 Grm. AgBr.

87. 0,8612 Grm. einer anderen Fällung gaben 0,6246 Grm. $BaSO_4$ und 0,0425 „ Al_2O_3.

0,6115 „ derselben „ gaben 0,3444 „ AgBr.

Gef.: **86.** Al 1,77 % = 0,37 At.; Ba 45,58 % = 2 At.; Br 24,11 % = 1,81 At.
87. Al 2,63 „ = 0,62 „ ; Ba 42,64 „ = 2 „ ; Br 23,97 „ = 1,93 „ .

Versucht man, kalte concentrirte Lösungen von Thonerdedi- oder -monobaryt mit Brombarium zu sättigen, so wird immer nur Monobrombariumverbindung, und zwar in Form mikroskopischer, sechsseitiger Täfelchen abgeschieden.

Auf diese Weise können Präparate erhalten werden, deren Zusammensetzung fast genau der oben mitgetheilten Formel entspricht.

88. 14 Grm. Thonerdedibarytlösung (1 = 8) wurden mit 10 Grm. Brombarium versetzt. Bereits 2 Grm. des letzteren bewirkten geringe Abscheidung.

0,2815 Grm. der Fällung gaben 0,1757 Grm. $BaSO_4$ und 0,0412 „ Al_2O_3.

0,2202 „ „ „ „ 0,1037 „ AgBr.

89. Die 16 Grm. betragende wässerige Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt wurde versetzt:

I. mit 8 Grm. Brombarium:

0,1317 Grm. der Fällung gaben 0,0815 Grm. $BaSO_4$ und 0,0188 „ Al_2O_3.

0,1216 „ „ „ „ 0,0607 „ AgBr.

II. mit 12 Grm. Brombarium:

0,2802 Grm. der Fällung gaben 0,1745 „ $BaSO_4$ und 0,0402 „ Al_2O_3.

0,2961 „ „ „ „ 0,1491 „ AgBr.

Gefunden: **88.** Al [7,32] 7,81 % = 2,12 At.; Ba [36,49] 36,70 % = 2 At.; Br [21,30] 20,04 % = 1,87 At.

Gef.: **89.** I. Al [7,32] 7,62 % = 2,08 At.; Ba [36,49] 36,39 % = 2 At.; Br [21,30] 21,24 % = 2 At.
II. Al [7,32] 7,66 % = 2,09 At.; Ba [36,49] 36,62 % = 2 At.; Br [21,30] 21,43 % = 2,01 At.

Herr Dr. Fock theilt mir über die Krystalle von Thonerdemonobaryt-Monobrombarium (Präp. 84) Folgendes mit: „Die Krystallform ist völlig übereinstimmend mit derjenigen von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium, nur sind die Individuen grösser und häufiger zu Zwillingen und Drillingen verbunden. Hiernach dürften die chlorhaltige und die bromhaltige Substanz wohl gleichen Gehalt an Krystallwasser haben."

Beide Körper besitzen Fettglanz, geringe Härte, stimmen bezüglich des Geschmackes, der Löslichkeit in Wasser, sowie auch darin überein, dass selbst lebhaftes Glühen dieselben nicht auffallend verändert.

Successives Erhitzen auf verschiedene Temperaturen (vgl. Tabelle II, F, S. 500) führt bei der bromhaltigen Substanz zu ganz ähnlichen Resultaten, wie bei der correspondirenden chlorhaltigen, — ein Beweis, dass hier und dort das Wasser in analoger Weise gebunden ist.

Was über die Einwirkung von Kohlensäure, Luft und Wasserstoff auf die Monochlorbariumverbindung gesagt ist, trifft auch für die bromhaltige Substanz zu.

2. Bromärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdemonobaryt.

Alkohol fällt aus einer mit viel Brombarium versetzten Lösung von Thonerdemonobaryt gallertartige, mit mikroskopischen Nädelchen vermischte Substanz, welche weniger Brom enthält als die Monobrombariumverbindung.

90. 20 Grm. Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt, 7 Grm. Brombarium und 90 Grm. Alkohol lieferten 1,6 Grm. Abscheidung.

0,4013 Grm. derselben gaben 0,2627 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0655 Grm. Al_2O_3.
0,2895 „ „ „ 0,0928 „ AgBr.

Gefunden: Al 8,71 % = 2,26 At.; Ba 38,49 % = 2 At.;
Br 13,64 „ = 1,22 „ .

b) Aus Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Die wässerige Lösung der Monobrombariumverbindung (1 = 10) bleibt, sich selbst überlassen, vollkommen klar. Kocht man sie auf die Hälfte ein, so scheiden sich nach einiger Zeit wasserhelle, zu Rosetten gruppirte Nädelchen aus, welche auf je 2 At. Al wohl noch annähernd 2 At. Ba, aber weniger Brom als die angewandte Substanz enthalten.

91. 4 Grm. Substanz lieferten 1 Grm. der Nädelchen.
Analyse der Producte zweier Darstellungen:

I. 0,1062 Grm. Subst. gaben 0,0660 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0165 Grm. Al_2O_3.
0,1650 „ „ „ 0,0666 „ AgBr.
II. 0,1935 „ „ „ 0,1230 „ $BaSO_4$ „ 0,0285 „ „ .
0,1310 „ „ „ 0,0535 „ AgBr.

Gefunden: I. Al 8,30 % = 2,26 At.; Ba 36,54 % = 2 At.;
Br 17,18 „ = 1,61 „ .
II. Al 7,87 „ = 2,10 „ ; Ba 37,38 „ = 2 „ ;
Br 17,38 „ = 1,59 „ .

Hiernach widersteht Thonerdemonobaryt-Monobrombarium der zersetzenden Einwirkung von Wasser mehr, als die analog zusammengesetzte chlorhaltige Substanz.

C. Verbindungen mit Jodbarium.

1. Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

Jodbarium liefert ebenso wenig wie Brombarium eine dem Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entsprechende Verbindung.

Beim Einkochen einer Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt und 4 Theilen (4 Mol.) Jodbarium[1]) krystallisirt reiner Thonerdedibaryt (vgl. 82).

92. 0,6070 Grm. Krystalle gaben 0,5653 Grm. $BaSO_4$ und
0,1268 „ Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,89 %; BaO [61,32] 61,16 %.

[1]) Mit wenigen, näher bezeichneten Ausnahmen ist zu den Versuchen stets 6 Mol. Wasser enthaltendes Jodbarium (s. weiter unten) benutzt worden.

Wird dagegen eine Lösung von 1 Theil Thonerdedibaryt (1 = 8) heiss mit 5 Theilen Jodbarium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten eine dem verwendeten Thonerdedibaryt ungefähr gleiche Menge Monojodbariumverbindung in Form undeutlich umgrenzter, farbloser Blättchen und kleiner, radialfaseriger Wärzchen ab. Die Verbindung ist der entsprechenden chlor- bezw. bromhaltigen Substanz analog zusammengesetzt.

93. 0,3365 Grm. eines Präparates gaben 0,1960 Grm. $BaSO_4$ und 0,0442 „ Al_2O_3.

0,3642 „ desselben „ „ 0,1858 „ AgJ.

94. 0,5815 „ eines anderen Präp. „ 0,3355 „ $BaSO_4$ und 0,0748 „ Al_2O_3.

0,5403 „ des Präparates „ 0,2727 „ AgJ.

Berechnet für $Al_2O_3 BaO BaJ_2 . 11 H_2O$.			Gefunden.	
			93.	**94.**
Al_2	= 55 =	6,51 %	7,01 % = 2,04 At.	6,87 % = 2,02 At.
Ba_2	= 274 =	32,43 „	34,24 „ = 2,00 „	33,92 „ = 2,00 „
O_4	= 64 =	7,57 „	—	—
J_2	= 254 =	30,06 „	27,57 „ = 1,74 „	27,28 „ = 1,73 „
$11 H_2O$	= 198 =	23,43 „	—	—
	845	100,00		

Alkohol, welcher bekanntlich Jodbarium löst, fällt aus einer ihm gleichen Gewichtsmenge der Mutterlauge neben jodhaltigem Bariumaluminat nicht eine dem basischen Brombarium (vgl. S. 490) entsprechende Jodverbindung, sondern Barythydrat. Später entstehen noch sechsseitige Täfelchen von Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

95. 0,5927 Grm. der ersten Fällung gaben 0,4420 Grm. $BaSO_4$ und 0,0042 Grm. Al_2O_3.

0,4780 Grm. derselben Fällung gaben 0,0110 Grm. AgJ.

Gef.: Al 0,38 % = 0,09 At.; Ba 43,85 % = 2 At.; J 1,24 % = 0,06 At.

Barythydrat enthält: Ba 43,49 %.

96. 0,0767 Grm. der späteren Krystallisation gaben 0,0440 Grm. $BaSO_4$ und 0,0110 Grm. Al_2O_3.

0,0710 Grm. derselben Krystallisation gaben 0,0338 Grm. AgJ.

Gefunden: Al [6,51] 7,66 % = 2,27 At.; Ba [32,43] 33,73 % = 2 At.; J [30,06] 25,73 % = 1,65 At.

Aus den concentrirten Lösungen von Thonerdedi- und -monobaryt wird durch Jodbarium die Monojodbariumver-

bindung als ein undeutlich-krystallinisches Pulver gefällt. In der Wärme löst sich dasselbe wieder; aus der bei raschem Abkühlen zunächst klar bleibenden Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit die ursprüngliche Fällung zurückerhalten.

97. 14 Grm. Thonerdedibarytlösung (1 = 8) und 13 Grm. Jodbarium lieferten 1 Grm. Niederschlag. Schon 2 Grm. Jodbarium riefen geringe Trübung hervor.

0,2920 Grm. der Fällung gaben 0,1700 Grm. $BaSO_4$ und
0,0402 „ Al_2O_3.
0,2462 „ „ „ „ 0,1204 „ AgJ.

98. 16 Grm. wässerige Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt lieferten:

I. mit 10 Grm. Jodbarium 0,5 Grm. Abscheidung,
II. „ 15 „ „ 1,0 „ „ .

Bereits auf Zusatz von 4 Grm. Jodbarium stellte sich Trübung ein.

0,1892 Grm. der Fällung I gaben 0,0950 Grm. AgJ.
0,1930 „ „ „ II „ 0,1094 „ $BaSO_4$ und
0,0255 „ Al_2O_3.
0,2100 „ „ „ II „ 0,1133 „ AgJ.

Gefunden: **97.** Al [6,51] 7,35 % = 2,14 At.; Ba [32,43] 34,23 % = 2 At.;
J [30,06] 26,43 % = 1,66 At.

98. I. J [30,06] 27,14 %.

II. Al [6,51] 7,05 % = 2,11 At.; Ba [32,43] 33,33 % = 2 At.;
J [30,06] 29,16 % = 1,89 At.

Nach der Mittheilung des Herrn Dr. Fock lassen die grösseren, kaum glänzenden Krystalle der Monojodbariumverbindung (Präparat **93**) „keine regelmässige Form erkennen.“ Die mikroskopischen Kryställchen des Präparates **96** sind aber, wie diejenigen der bezüglichen Chlor- oder Bromverbindung, sechsseitige Täfelchen, und bisweilen bemerkt man ähnliche Formen auch in den nach **97** u. **98** entstehenden Niederschlägen.

Bei Temperaturen über etwa 170° treibt Sauerstoff aus der — gegen das Sonnenlicht beständigen — Monojodbariumverbindung Jod aus. Im Uebrigen weicht das Verhalten der jodhaltigen Substanz nicht wesentlich von demjenigen der chlor- und der bromhaltigen ab; besonders ver-

dient hervorgehoben zu werden, dass das Wasser der Jodverbindung beim Erhitzen in analoger Weise wie bei den correspondirenden Substanzen entweicht (vgl. Tabelle II, G, S. 501).

2. Jodärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Lässt man auf eine concentrirte Lösung von Thonerdedibaryt (1 = 8) nur dessen dreifache Menge Jodbarium einwirken, so scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Prismen ab, welche weniger Jod enthalten, als die Monojodbariumverbindung.

99. 20 Grm. Thonerdedibaryt lieferten 15 Grm. Niederschlag.
0,3857 Grm. desselben gaben 0,2509 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0722 Grm. Al_2O_3.
0,3980 „ „ „ 0,1400 „ AgJ.
Gef.: Al 10,00 % = 2,61 At.; Ba 38,25 % = 2 At.; J 19,01 % = 1,08 At.

b) Aus Thonerdemonobaryt.

Auch durch Alkohol können hierher gehörige Substanzen mit charakteristischer, von derjenigen der Monojodbariumverbindung abweichender Krystallform zur Abscheidung gebracht werden. Eine wässerige Lösung aus einem Theil in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt (1 = 10), welche mit etwa 10 Theilen Jodbarium versetzt worden ist, bleibt, wenn ihr heiss 4—5 Vol. Alkohol zugemischt werden, fast vollkommen klar. Allmählich bilden sich mikroskopische, linsenförmige Blättchen der Monojodbariumverbindung (Jodgehalt zu gering; vgl. Präparate **96** u. **97**).

100. 0,1644 Grm. Substanz gaben 0,0766 Grm. AgJ.
Gefunden: J [30,06] 25,18 %.

Mindert man aber die Menge des verwendeten Jodbariums herab, so entstehen durch Alkohol alsbald oder nach längerer Zeit Abscheidungen von undeutlich-krystallinischer Substanz, von mikroskopischen Prismen oder von rhomboëderähnlichen Kryställchen.

Die Prismen dürften mit den aus Thonerdedibarytlösung durch Jodbarium gefällten identisch sein.

Die Rhomboëderchen unterscheiden sich davon durch einen geringeren Thonerdegehalt.

101. 20 Grm. wässeriger Auszug, 10 Grm. Jodbarium und 90 Grm. Alkohol lieferten in acht Tagen einen fast nur aus Rhomboëderchen bestehenden Ueberzug der Kolbenwandung.

0,1093 Grm. Subst. gaben 0,0706 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0150 Grm. Al_2O_3.
0,1414 „ „ „ 0,0474 „ AgJ.
Gef.: Al 7,33 % = 1,93 At.; Ba 37,98 % = 2 At.; J 18,12 % = 1,03 At.

c) Aus Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

In einer sich selbst überlassenen wässerigen Lösung der Monojodbariumverbindung treten dieselben Erscheinungen wie bei der entsprechenden Chlorverbindung auf (vgl. S. 487).

102. Analyse einer während acht Tagen bei 30°—40° entstandenen, undeutlich-krystallinischen Abscheidung:

0,1065 Grm. derselben gaben 0,0287 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0483 Grm. Al_2O_3.
0,1150 „ „ „ 0,0136 „ AgJ.
Gef.: Al 24,22 % = 15,19 At.; Ba 15,85 % = 2 At.; J 6,39 % = 0,86 At.

D. Verbindungen mit salpetersaurem Baryt.

Versuche, die in der Ueberschrift genannten Substanzen nach dem Verfahren (S. 474), welches zur Auffindung der Trichlorbariumverbindung geführt hatte, darzustellen, lieferten nur Abscheidungen von salpetersaurem Baryt und Thonerdedibaryt.

Dagegen werden aus einer Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt (1 = 8), worin $1^1/_2$ Theile (7,4 Mol.) salpetersaurer Baryt durch Erwärmen gelöst sind, nach einigen Stunden, neben salpetersaurem Baryt, radial-faserige Wärzchen (ganz von dem Aussehen der Monojodbariumverbindung 93) erhalten, welche aus einem salpetersäurehaltigen Aluminate bestehen.

E. Verbindungen mit essigsaurem Baryt.

Die Bildung essigsäurehaltiger Aluminate ist nicht beobachtet worden.

Aus Lösungen von essigsaurer Thonerde fällt beim Einkochen mit Baryt pulveriger Thonerdedibaryt nieder.

Essigsaurer Baryt erzeugt in Thonerdedi- und -monobarytlösungen keine thonerdehaltigen Abscheidungen. Wird

die Flüssigkeit mit dem Salz übersättigt, so krystallisirt dasselbe später zum Theil wieder aus.

Bemerkungen zu den Bariumaluminaten.

a) Ueber die Constitution der halogenhaltigen Bariumaluminate lässt sich aus den bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Wasserbestimmungen Sicheres nicht folgern. Im Allgemeinen erinnert das Verhalten dieser Substanzen beim Erhitzen an die bezüglichen Eigenschaften der halogenfreien Aluminate (vgl. S. 418).

Die Verbindungen enthalten:	$Al_2O_3BaO\,3BaCl_2.6H_2O$	u. $Al_2O_3BaOBaCl_2$-Br_2-J_2.$11H_2O$
1) an einigermassen schwer (über 110°) auszutreibendem Wasser	6 Mol.	etwa 3 Mol.
2) an sehr schwer (über 250°) entweichendem Wasser	fast 1 Mol.	etwa 7 Mol.

b) In den Eigenschaften der halogenfreien und halogenhaltigen Aluminate zeigen sich, wie bereits mehrfach erwähnt worden ist, auffallende Uebereinstimmungen. Beispielsweise sind Thonerdedibaryt, $Al_2O_3 2BaO.5H_2O$, und Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium, $Al_2O_3BaO\,3BaCl_2.6H_2O$, trotz abweichender Zusammensetzung, einander sehr ähnelnde Substanzen. Beide haben eine constante Zusammensetzung, enthalten kein lose gebundenes Wasser, scheiden sich beim Erhitzen ihrer concentrirten Lösungen unverändert ab, zersetzen sich aber, wenn letztere bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden.

In diesem Falle entstehen Abscheidungen von Thonerdemonobaryt, $Al_2O_3BaO.6H_2O$, bezw. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium, $Al_2O_3BaOBaCl_2.11H_2O$, also von Substanzen, welche auf je 1 Mol. Thonerde halb so viele Atome Barium, wie die zuvor gelösten Verbindungen enthalten und wenn auch nicht in den Formeln, so doch im Verhalten wieder bemerkenswerthe Aehnlichkeiten zeigen. So besitzen sie beide eine ziemlich inconstante Zusammensetzung und halten nur den geringeren Theil des Wassers, 3 Moleküle, einigermassen fest gebunden.

Tabelle II.

Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen (Fortsetzung).

NB. Die Bestimmungen E, F, G sind zu gleicher Zeit, unter Anwendung eines von drei Röhren durchsetzten Trockenschränkchens, ausgeführt worden.

D. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Verwendet Präp. 54 von der Zusammensetzung $Al_2O_3 BaO 3BaCl_2 . 6H_2O$.
Berechnet: 6 Mol. H_2O = 10,92 %, mithin 1 Mol. = 1,822 %.

Substanzmenge: 1,0060 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	140	2 Stdn.	—	—	—	—
	155	1 „	0,0003	0,03	0,02	0,03
	170	2 „	0,0087	0,86	0,47	0,42
	170	3 „	0,0170	1,69	0,93	0,28
	170	1 „	0,0203	2,02	1,11	0,33
	175	1 „	0,0245	2,44	1,34	0,42
	185	2 „	0,0385	3,83	2,10	0,70
	185	6 „	0,0580	5,77	3,16	0,32
	190	1 „	0,0585	5,82	3,19	0,05
	210	2 „	0,0870	8,65	4,75	1,42
	210	1 „	0,0877	8,72	4,78	0,07
	230	3 „	0,0903	8,98	4,93	0,09
	240	1 „	0,0920	9,15	5,02	0,17
	260	2 „	0,0950	9,44	5,18	0,15
	260	1 „	0,0955	9,49	5,21	0,05
0,4610 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:						
Wasserstoff.	N. z. Gl.	1/4 „	0,0038	10,24	5,62	
	Rgl.	1/4 „	0,0087	11,20	6,15	

E. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Verwendet: Präp. 76, I von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaCl_2 . 11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 23,91 %, mithin 1 Mol. = 2,719 %.

Substanzmenge: 1,0018 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	110	2 Stdn.	0,2218	22,14	8,14	11,07
	110	2 „	0,2248	22,44	8,25	0,15
	110	1 „	0,2253	22,49	8,27	0,05
	110	1 „	0,2263	22,59	8,31	0,10
	120	1 „	0,2278	22,74	8,36	0,15
	125	½ „	0,2286	22,82	8,39	0,16
	150	1 „	0,2363	23,59	8,67	0,77
	150	1 „	0,2383	23,79	8,75	0,20
	160	1 „	0,2418	24,14	8,88	0,35
	160	1 „	0,2438	24,34	8,95	0,20
	160	2 „	0,2478	24,74	9,10	0,20
	170	1 „	0,2518	25,13	9,24	0,39
	170	1½ „	0,2568	25,63	9,43	0,33
	200	1 „	0,2688	26,83	9,87	1,20
	200	1 „	0,2715	27,10	9,97	0,27
	250	3 „	0,2831	28,26	10,39	0,39
	250	1 „	0,2831	28,26	10,39	0,00
	Rgl.	¼ „	0,3048	30,42	11,19	

F. Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Verwendet: Präp. 84 von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaBr_2 . 11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 26,37 %, mithin 1 Mol. = 2,40 %.

Substanzmenge: 1,0296 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	115	2 Stdn.	0,2032	19,74	8,23	9,87
	115	2 „	0,2214	21,50	8,96	0,88
	115	1 „	0,2240	21,76	9,07	0,26
	115	1 „	0,2255	21,90	9,13	0,14
	125	1 „	0,2272	22,07	9,20	0,17
	130	½ „	0,2285	22,19	9,25	0,24
	155	1 „	0,2347	22,80	9,50	0,61
	155	1 „	0,2360	22,92	9,55	0,12
	165	1 „	0,2380	23,12	9,63	0,20
	165	1 „	0,2387	23,18	9,66	0,06
	165	2 „	0,2399	23,30	9,71	0,06
	175	1 „	0,2415	23,46	9,78	0,16
	175	1½ „	0,2432	23,62	9,84	0,11
	205	1 „	0,2462	23,91	9,96	0,29
	205	1 „	0,2472	24,01	10,00	0,10
	250	3 „	0,2542	24,69	10,29	0,23
	250	1 „	0,2544	24,71	10,30	0,02
	Rgl.	¼ „	0,2747	26,68	11,12	

G. Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

Verwendet: Präp. 93 von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaJ_2\,.\,11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 23,43 %, mithin 1 Mol. = 2,13 %.

Substanzmenge: 1,0025 Grm.

Erhitzt in Wasserstoff.	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
	120	2 Stdn.	0,1778	17,74	8,33	8,87
	120	2 „	0,1853	18,48	8,68	0,37
	120	1 „	0,1888	18,83	8,84	0,35
	120	1 „	0,1903	18,98	8,91	0,15
	130	1 „	0,1923	19,18	9,01	0,20
	135	½ „	0,1931	19,26	9,04	0,16
	160	1 „	0,1993	19,88	9,33	0,62
	160	1 „	0,2003	19,98	9,38	0,10
	170	1 „	0,2021	20,16	9,46	0,18
	170	1 „	0,2021	20,16	9,46	0,00
	170	2 „	0,2028	20,23	9,50	0,04
	180	1 „	0,2043	20,38	9,57	0,15
	180	1½ „	0,2061	20,56	9,65	0,12
	210	1 „	0,2088	20,83	9,78	0,27
	210	1 „	0,2103	20,98	9,85	0,15
	260	3 „	0,2130	21,25	9,97	0,09
	260	1 „	0,2130	21,25	9,97	0,00
	Rgl.	¼ „	0,2360	23,54	11,05	

Anhang zu den Bariumaluminaten.

1) Bariumaluminate aus Thonerdekali.

Weiter oben (S. 386) ist einer Arbeit von Unverdorben Erwähnung gethan, welche zu dem Ergebniss geführt hat, dass Chlorbarium aus neutralem wässerigem Thonerdekali die pulverig-gallertartige Substanz Al_2O_3BaO, nach vorherigem Zusatz überschüssigen Alkalis die Verbindung Al_2O_32BaO fälle. Auch ist a. a. O. mitgetheilt, dass Tissier und Gaudin die Bildung solcher Niederschläge nicht beobachteten.

Da bekanntlich durch Behandlung von gelöstem Kali mit der äquivalenten Menge Chlorbarium gewöhnliches Barythydrat gewonnen wird — $K_2O + BaCl_2 +$ Wasser $= BaO + 2KCl +$ Wasser —, so war vorauszusehen, dass bei Behandlung einer Lösung von Thonerde in der äquivalenten bezw. überschüssigen Menge wässerigen Kalis mit Chlorbarium ebendieselben Aluminate resultiren würden[1]), wie durch Wechselwirkung der entsprechenden Mengen Thonerde, Baryt und eventuell Chlorbarium.

Angestellte Versuche haben das Gesagte bestätigt.

Beim Vermischen selbst sorgfältig bereiteter Thonerdekalilösung mit Chlorbarium wurde stets ein Niederschlag erhalten; derselbe bestand aber nach dem Auswaschen fast nur aus kohlensaurem Baryt.

Eine Fällung gab: 0,0392 Grm. = 1,06 Mol. CO_2; 0,1965 Grm. = 1,00 Mol. $BaSO_4$ und 0,0027 Grm. = 0,03 Mol. Al_2O_3.

103. Der Gleichung $Al_2O_3K_2O + BaCl_2 = Al_2O_3BaO + 2KCl$ entsprechende Mengen von gelöstem Thonerdekali und Chlorbarium lieferten ein Filtrat, welches beim Einkochen Thonerdedibarytkrystalle abschied (vgl. Versuch **23**).

0,1260 Grm. derselben gaben 0,1165 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0275 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 21,83 %; Ba [61,32] 60,71 %.

104. Als gemäss der Gleichung $Al_2O_32K_2O + 2BaCl_2 = Al_2O_32BaO + 4KCl$ die Mengen des Kalis und Chlorbariums verdoppelt wurden, krystallisirte beim Einkochen der filtrirten Lösung mehr Thonerdedibaryt, als vorhin.

---

[1]) Chloralkali und freies Alkali, welche sich neben Bariumaluminat in Lösung befinden, sind für die Gewinnung des letzteren nicht störend (vgl. S. 475 u. 503 die Darstellung aus Kryolith).

0,3228 Grm. Subst. gaben 0,2970 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0660 Grm. Al_2O_3.
Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,45 %; BaO [61,32] 60,42 %.

105. Bei Verwendung von überschüssigem Chlorbarium schied sich während des Einkochens der Lösung Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium ab.

0,3877 Grm. Substanz gaben 0,3295 Grm. AgCl.
Gefunden: Cl [21,56] 21,03 %.

106. Wurde aber ein Theil der beim vorigen Versuche dargestellten, nicht ganz bis zur beginnenden Abscheidung concentrirten Lösung sich selbst überlassen, so resultirte Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

0,5395 Grm. Substanz gaben 0,2150 Grm. AgCl.
Gefunden: Cl [10,72] 9,86 %.

Die hier in Frage kommenden, reichlich löslichen Aluminate werden natürlich aus einigermassen verdünnter Thonerdekalilösung[1]) auf Zusatz von Chlorbarium nicht zur Abscheidung gelangen.

2) Bariumaluminate aus Kryolith.

Mit den beschriebenen Bariumaluminaten identische Präparate werden auch durch Umsetzung des Kryoliths erhalten.

Das fein gepulverte Mineral erleidet schon beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Zersetzung, wohl im Sinne der Gleichung:

$$Al_2F_6 6NaF + 7BaO = Al_2O_3BaO + 3Na_2O + 6BaF_2.$$

Die vom ungelösten, schweren Pulver getrennte Flüssigkeit liefert, je nach der Menge des darin vorhandenen Barythydrats, beim Einkochen Thonerdetri- oder -dibaryt.

107. 0,4740 Grm. einer, bei Anwesenheit von viel Baryt, abgeschiedenen Substanz gaben 0,4536 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0635 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 13,40 % = 1 Mol.; BaO 62,84 % = 3,16 Mol.; (H_2O 23,76 % = 10,15 Mol.).

108. Aus derselben Lösung wurde, nach dem Auskrystallisiren der grössten Menge Baryt, Thonerdedibaryt gewonnen.

0,5275 Grm. gaben 0,4905 Grm. $BaSO_4$ und 0,1085 Grm. Al_2O_3.
Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,57 %; BaO [61,32] 61,06 %.

---

[1]) Unverdorben giebt nicht an, wie verdünnt seine Lösungen waren.

Schluss folgt.)

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

10. Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen;

von

H. Ritthausen.

Ueber das Verhalten verschiedener Leguminosensamen zu Salzlösungen (10%) hat Th. Weyl[1]) die ersten Untersuchungen angestellt und gefunden, dass sie salzlösliche Proteïnkörper enthalten, wie er sagt „in grossen Mengen“: da jedoch bestimmte, genauere Angaben über „die grossen Mengen“ und auch Analysen der aus der Salzwasserlösung darstellbaren Körper nicht mitgetheilt worden sind, so hielt ich für nöthig, einige Untersuchungen hierüber, sowie über die von mir früher dargestellten und analysirten Leguminpräparate auszuführen. Eine vorläufige Mittheilung über die Resultate erfolgte vor einiger Zeit in diesem Journal [2] 24, 224.

A. Die älteren Leguminpräparate.

Sie waren mittelst Auflösung in Wasser, unter Zusatz von wenig Kali, Fällen der decantirten oder filtrirten Lösung mit Essigsäure dargestellt; die Fällungen wurden nach dem Auswaschen mit Wasser stets mit schwachem, dann stärkeren Spiritus, zuletzt mit Alkohol gewaschen, dann so lange mit Aether behandelt, bis davon nichts mehr gelöst wurde, hierauf wieder mit Alkohol gewaschen und schliesslich über Schwefelsäurehydrat getrocknet. Aus einigen derselben stellte ich reinere Präparate dar, indem ich in Kaliwasser wieder löste, filtrirte und mit Essigsäure fällte.

Zur Prüfung des Verhaltens zu Kochsalzlösung, welche ich anfänglich 20 procentig, später 5 proc. anwandte, wurden sie feingepulvert, durch Zusammenreiben innig gemischt, die dünnbreiigen Massen nach ein- bis zweistündigem Stehen in Zimmertemperatur filtrirt, und die Filtrirrückstände mit Salzwasser gewaschen, bis die abtropfende Lösung sich durch Wasser nicht mehr oder nur sehr wenig trübte.

Wie ich a. a. O. bereits mittheilte, ist der grössere Theil der Substanzen nicht löslich, die Salzwasserlösungen gaben aber, stark verdünnt, beträchtliche Fällungen, welche

[1]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Phys. 12, 637.

sich als zähflockige, zusammenklebende dichte Materien von geringem Volumen nach einiger Zeit absetzen, mit Alkohol übergossen erhärten und dann bröckliche, krümliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure weisse, glanzlose, leicht zerreibliche Massen bilden.

An salzlöslicher Proteïnsubstanz erhielt ich von Erbsenlegumin 20,6—26,2 pCt., von Saubohnenlegumin 18,8 und 28,8 pCt., Wickenlegumin 23%, Legumin aus Kichererbsen (Lathyrus) 24,8% (getrocknete Substanz). Die Fällungsmutterlaugen geben mit Kupferlösungen ansehnliche Niederschläge, deren Menge ich jedoch nicht bestimmte.

Die gefundene Zusammensetzung ist:

	Subst. 1 [1])	Subst. 2 [1])					
	v. Erbsenlegumin.	v. Saubohnenlegumin.			Aschefrei. 1.	2.	
C	50,89	50,54	50,45	—	51,62	50,93	—
H	6,86	6,89	7,03	—	6,96	6,95	—
N	18,00	17,77		18,01 [2])	18,26	17,91	18,15
S	0,33	0,27		—	0,33	0,27	—
Asche	1,41	0,76		—	O 22,83	23,94	—

Von einem älteren, aus ungeschälten Saubohnen (Vicia Faba) in grösserer Menge (um Glutamin- und Asparaginsäure daraus zu gewinnen) dargestellten Präparat hatte ich ca. 100 Grm. zurückbehalten; Salzwasser löste davon keine Spur: es erwies sich reich an, der Schale entstammender eisenbläuender Gerbsäure und färbte sich demgemäss bei Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorids tief schmutzig braun-grün; die Gerbsäure-Verbindungen der Eiweisskörper sind in Salzwasser völlig unlöslich, während sie sich in kalihaltigen Wasser leicht und unverändert auflösen. Da das Vorkommen von Gerbsäuren in Samenschalen ziemlich häufig ist (ich wies es nach für die der Wallnüsse, Haselnüsse, Mandeln), so erscheint es allerdings nothwendig, zu Darstellung von Proteïnkörpern

---

[1]) 1) 0,2701 Grm. gaben 0,5040 Grm. CO_2 und 0,1667 Grm. H_2O.
0,2427 „ „ 38,34 Ccm. N bei 20,9° u. 760,5 Mm. = 0,04368 Grm. N.
0,9480 Grm. gaben 0,023 Grm. $BaSO_4$ = 0,00316 Grm. S.
0,7341 „ „ 0,0104 „ Asche.
2) 0,3306 „ „ 0,6127 „ CO_2 und 0,2051 Grm. H_2O.
0,2977 „ „ 0,5507 „ „ „ 0,1885 „ „
0,2443 „ „ 38,15 Ccm. N bei 20,8° und 759,5 Mm. = 0,04342 Grm. N.
0,8579 Grm. gaben 0,017 Grm. $BaSO_4$ = 0,00234 Grm. S.
0,6471 „ „ 0,0049 Grm. Asche.

[2]) 0,2325 Grm. gaben 35,6 Ccm. N bei 15,9° und 767 Mm. = 0,04189 Grm. N.

aus Samen Samenschalen abzulösen und zu beseitigen, wenn sie Gerbsäure enthalten.

Legumin aus weissen Bohnen[1]) (Phaseolus) verhielt sich ähnlich diesem Saubohnenlegumin, keine Spur löste sich und beim Zerreiben mit Salzwasser entstand eine milchige gänzlich unfiltrirbare Masse; Gerbsäuren waren darin nicht nachzuweisen, mit Eisenchlorid, auch unter Zusatz von Ferrosalzlösung, trat nur schwach röthliche Färbung ein.

B. Salzlösliche Substanzen aus Samen.

a. Von Erbsen.

Klare Salzwasserlösungen von gepulverten Erbsen zu gewinnen ist schwierig; von dünnem, durch sorgfältiges Mischen mit Salzwasser hergestellten Brei filtrirt anfangs sehr langsam ein wenig Lösung ab, später nichts mehr. Es gelang erst dann Lösungen zu erhalten, als ich viel mehr Salzwasser anwandte, oder den Brei auspresste und den Rückstand mehrmals noch mit Salzwasser in Zimmertemperatur digerirte und presste. In allen Fällen entstanden sehr trübe Flüssigkeiten, die ich, da Filtriren ebenfalls nicht möglich war, durch Decantiren bei 12—24stündigem Stehen in der Kälte möglichst, jedoch nicht vollständig klar erhielt. Ich fand auch keinen Unterschied in diesem Verhalten, ob ich die Erbsen ungeschält, oder nach etwa 18stündigem Quellen im Wasser, bis sich die Schale leicht ablöste, geschält, oder käufliche geschälte Erbsen verwandte.

Die Salzwasserlösungen versetzte ich mit dem 8fachen Volumen Wasser, leitete dann anfänglich auch zur rascheren Abscheidung des Gefällten CO_2 ein, später nicht mehr, da ich fand, dass sich dadurch nichts besserte. Nach einiger Zeit ergab sich eine Abscheidung von ähnlicher Beschaffenheit, wie die aus Conglutin und Leguminpräparaten, eine dichte, weiche, klebrige Masse, gemischt mit flockiger Substanz. Mit Alkohol übergossen wurde sie hart, bröcklich oder krümlich, nach dem Trocknen über Schwefelsäure weiss und leicht zerreiblich.

1) 150 Grm. Erbsen, geschält nach Einweichen in Wasser, dann zerrieben, gaben 11,98 Grm. = 8,09 % trockn. Subst.; 70 Grm. in gleicher Weise 3,97 Grm. = 5,7 %.
2) 50 „ „ „ „ behandelt, aber geschält mit Kaliwasser extrahirt, gaben 6,27 Grm. Subst. = 12,54 %.
3) 112 Grm. gemahlene rohe Erbsen gaben, mit Salzwasser extrahirt, 8,29 Grm. = 7,4 %.

---

[1]) Es hatte die Zusammensetzung (dies. Journ. **103**, 205) C = 51,48; H = 7,04; N = 15,18 (nach Dumas best., nachträglich); S = 0,42; O = 25,80.

4) 102 Grm. geschälte käufliche Erbsen gaben, mit Salzwasser extrahirt, 8,32 Grm. = 8,1 %. (Hier war die ausgepresste, sehr trübe Salzwasserlösung mit Kalilösung versetzt, dann filtrirt und mit Essigsäure gefällt worden.)

Diese Darstellungen lieferten demnach keine besonders reiche Ausbeute, keine grossen Mengen.[1])

Analysen der dargestellten verschiedenen Präparate ergaben Folgendes.[2])

1. Substanz aus gequellten und geschälten Erbsen mittelst Salzwasser.
2. Dieselbe in Kaliwasser gelöst, filtrirt und mit Essigsäure gefällt.
3. Substanz von gequellten und geschälten Erbsen mittelst Kaliwasser.
4. Substanz aus gemahlenen rohen Erbsen mittelst Salzwasser.

---

[1]) In den Mutterlaugen von der Fällung mit Wasser erzeugen Cu-Salze beträchtliche Niederschläge; sie wogen für 1) (durch 60 Ccm. Cu-Lösung und 60 Ccm. titrirter Kalilauge) 5,74 Grm. und (bei nochmaliger Fällung mit derselben Menge Lösung) 5,56 Grm.; für 3) 4,84 Grm., und verhielten sie sich wie Verbindungen von Proteïnstoffen mit CuO, lösten sich, bis auf die mitgefällten anderen Körper, mit violettblauer Farbe in Kaliwasser, in Kalkwasser u. s. w. auf, wurden aus der Lösung durch Säuren gefällt. Da sie indessen sehr unrein waren, und ihr Gehalt an Proteïnsubstanz nicht besonders bestimmt werden konnte, so liefern die Wägungen nur den Beweis, dass nicht unerhebliche Mengen Proteïnsubstanz in der Mutterlauge zurückbleiben.

[2]) 1) 0,2350 Grm. gaben 0,4429 Grm. CO_2 und 0,1496 Grm. H_2O.
0,2880 „ „ 40,84 Ccm. N bei 13,0° und 762 Mm. = 0,04837 Grm. N.
0,7171 Grm. gaben 0,0195 Grm. Asche.
2) 0,2944 „ „ 0,5526 „ CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O.
0,2831 „ „ 0,5306 „ „ „ 0,1774 „ „
0,2649 „ „ 39,84 Ccm. N bei 17,6° u. 755,5 Mm. = 0,04579 Grm. N.
0,3013 Grm. gaben 44,92 Ccm. N bei 17,9° und 762 Mm. = 0,5201 Grm. N.
0,7333 Grm. gaben 0,0138 Grm. Asche.
3) 0,2664 „ „ 0,4963 „ CO_2 und 0,1659 Grm. H_2O.
0,3046 „ „ 0,5663 „ „ „ 0,1757 „ „
0,2728 „ „ 38,34 Ccm. N bei 12,7° und 772 Mm. = 0,04609 Grm. N.
0,7183 Grm. gaben 0,0124 Grm. Asche.
4) 0,2767 „ „ 0,5133 „ CO_2 und 0,2128 Grm. H_2O.
0,2275 „ „ 33,45 Ccm. N bei 19,0° und 759 Mm. = 0,03843 Grm. N.
0,6542 Grm. gaben 0,0129 Grm. Asche.
5) 0,2767 „ „ 0,5138 „ CO_2 und 0,1702 Grm. H_2O.
0,2643 „ „ 0,4899 „ „ „ 0,1660 „ „
0,2337 „ „ 34,3 Ccm. N bei 14,7° und 751,5 Mm. = 0,03975 Grm. N.
0,6052 Grm. gaben 0,0062 Grm. Asche.

5. Substanz 4 in Kaliwasser gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure gefällt.

	1.	2.		Mittel.	3.		Mittel.
C	51,40	51,22	51,11	51,16	50,81	50,70	50,75
H	7,07	6,83	6,96	6,90	6,92	—	6,92
N	16,79	17,26	17,28	17,27	16,89		16,89
Asche	2,71	1,88	1,62	1,75	1,78		1,78

	4.	5.		Mittel.
C	50,59	50,64	50,55	50,60
H	6,94	6,83	6,93	6,88
N	16,89	17,01	—	17,01
Asche	1,93	1,02	—	1,02

Aschefrei.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	52,83	52,07	51,67	51,61	51,13
H	7,27	7,02	7,04	7,08	6,95
N	17,26	17,57	17,19	17,23	17,19
O + S	22,64	23,34	24,10	24,08	24,73

Den Gehalt an Schwefel habe ich, weil in einigen Versuchen so geringe Mengen gefunden wurden, dass die Bestimmungen unsicher erscheinen mussten, meist gar nicht bestimmt. Für das Präparat 4 fand ich (0,833 gab 0,0150 $BaSO_4$ = 0,00196 S) 0,235 pCt., ebenso gering waren die Niederschläge von $BaSO_4$ bei den anderen Präparaten, so dass der Gehalt derselben an Schwefel die Menge von 0,25 pCt. nicht übersteigt. Meine früheren Untersuchungen des Erbsenlegumins ergaben Gehalte von 0,39 bis 0,45 pCt. Schwefel.

Die Resultate der Analysen der salzlöslichen Substanzen aus **Erbsenlegumin** und aus **Erbsensamen** zeigen keine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, wogegen die Zusammensetzung der Präparate aus Samen gut mit der der früher von mir dargestellten Erbsenlegumine übereinstimmt. Dies erhellt deutlich aus folgender Zusammenstellung:

(a. salzlösliche Substanz aus Leguminpräparaten, b. aus Erbsensamen, c. ältere Erbsenleguminpräparate).

	a.	b.			c.[1])			
		2.	4.	5.	1.	2.	3.	4.
C	51,62	52,07	51,61	51,13	51,55	51,87	51,40	51,28
H	6,96	7,02	7,08	6,95	7,03	6,96	7,10	6,92
N	18,26	17,57	17,23	17,19	17,23	17,09	17,46	17,22
S	0,33	23,34	24,08	24,73	0,40	0,45	0,35	0,45
O	22,83				23,79	23,63	23,69	23,13

[1]) Dies. Journ. **103**, 208, od. Ritthausen, die Eiweisskörper etc. S. 176. Die später ausgeführten N-Bestimmungen nach Dumas siehe Pflüger, Archiv **18**, 242.

Der Unterschied von c und b ist, namentlich wenn die Mittelzahlen berechnet und verglichen werden, sehr gering, a enthält aber über 1 pCt. N mehr als b und c.

Daraus geht hervor, dass die salzlösliche Proteïnsubstanz der Erbsensamen nicht wesentlich anders zusammengesetzt ist, als die in Wasser unter Mitwirkung geringer Mengen Kali gelöste,

dass, da die letztere ein Gemenge ist von zwei von einander verschiedenen Proteïnkörpern, auch die salzlösliche und durch Wasser fällbare Substanz ein Gemenge sein muss,

dass diese beiden Proteïnkörper am besten von einander zu trennen sind, wenn aus den Samen nach dem von mir angewandten Verfahren Legumin dargestellt und dies mit Salzlösung extrahirt wird,

dass der in Legumin enthaltene salzlösliche und durch Wasser aus der Salzwasserlösung fällbare Proteïnkörper (A a) dem Conglutin der Lupinen ähnlich, damit jedoch nicht identisch ist, da er über 1 pCt. C mehr enthält

	A. 1.	Conglutin.
C	51,62	50,16
H	6,96	7,03
N	18,26	18,67
S	0,33	1,07
O	22,83	23,07

und überdies eine sehr geringe Menge Schwefel; dasselbe gilt auch von den salzlöslichen Substanzen des Saubohnenlegumins und andrer Leguminpräparate.

b. Von Saubohnen und Wicken (Vicia Faba u. sativa). Gemahlene Saubohnen und zwar die Varietät Vic. Faba minor wurden in gewöhnlicher Weise mit Salzwasser (5%) extrahirt, ebenso Wickensamen, und die Lösungen mit Wasser gefällt.

Nur für Wicken bestimmte ich die Menge des Niederschlags aus der Salzwasserlösung. 150 Grm. gaben 13,53 Grm. = 8,9% (und 7,85 Cu-Niederschlag mit 50 Ccm. Cu-Lösung und 50 Ccm. Kalilauge), 105 Grm. gaben 10,58 Grm. = 10,0 pCt. Der Niederschlag ist feinflockig und setzt sich langsam ab, immer röthlich gefärbt, giebt mit Kaliwasser eine fast klare bräunlich-rothe Lösung.

Der Niederschlag der Saubohnenlösung ist ebenfalls feinflockig, auch nach dem Absetzen, bildete also keine zähklebrige weisse durchscheinende Masse, wie der aus Saubohnenlegumin.

Zusammensetzung wie folgt:

a. Substanz aus Saubohnen.

b. Substanz aus Wicken.

c. Substanz b aus Wicken, in Kaliwasser gelöst, Essigsäure gefällt.

				Aschefrei.		
	a.[1])	b.[1])	c.[1])	a.	b.	c.
C	51,079	50,84	51,36	51,58	51,31	51,76
H	6,98	6,84	6,897	7,05	6,90	6,95
N	17,78	17,964	18,29	17,95	18,14	18,43
S	nicht best.	—	—	S } 23,42	23,65	22,86
Asche	0,97	0,925	0,77	O }		

Der salzlösliche Proteïnkörper aus Saubohnen war nicht sehr rein, er löste sich trübe in Kaliwasser, die Fällung aber aus dieser Lösung löste sich nur theilweise wieder in Salzwasser, verhielt sich also wie das früher dargestellte Legumin.

Ein etwas anderes Verhalten zeigte die Substanz aus Wicken; nur sehr wenig verunreinigt durch einen mitgefällten Farbstoff (Eisenchlorid bewirkte dunkelbraun-röthliche Färbung des Präparats), löste sie sich völlig klar in Kaliwasser, die Fällung durch Säure fand ich aber ganz unlöslich in Salzwasser; daraus folgt, dass sie, was auch die Zusammensetzung zeigt, ein von Conglutin völlig verschiedener Proteïnkörper ist. Sie löste sich auch in 20% Salzlösung, jedoch nicht ganz klar auf; Krystallisationsversuche nach dem Drechsel'schen Verfahren lieferten nur kleine Mengen kugliger Gebilde ohne Anzeichen anderweiter Gestaltungsfähigkeit. Jedenfalls ist sie kein Gemisch zweier Proteïnkörper, sondern stellt eine fast reine Substanz dar, deren Zusammensetzung durch die Analyse c ziemlich genau bezeichnet ist.

C. Die salzunlöslichen Proteïnsubstanzen der Leguminpräparate.

Reinigung von den Beimengungen, die sie im nicht völlig gereinigten Zustande enthalten, kann nur durch Auf-

[1]) a. 0,2714 Grm. gaben 0,5083 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.
0,2863 „ „ 43,82 Ccm. N bei 17,1° u. 761,5 Mm. = 0,05090 Grm. N.
0,6580 Grm. gaben 0,0064 Grm. Asche.
b. 0,2701 „ „ 0,5035 „ CO_2 und 0,1663 Grm. H_2O.
0,2798 „ „ 43,92 Ccm. N bei 17,7° u. 752,5 Mm. = 0,05027 Grm. N.
0,2701 Grm. gaben 0,0025 Grm. Asche.
c. 0,2652 „ „ 0,4995 „ CO_2 und 0,1646 Grm. H_2O.
0,2707 „ „ 42,72 Ccm. N bei 16,3° und 757 Mm. = 0,04951 Grm. N.
0,5554 Grm. gaben 0,0043 Grm. Asche.

lösen in Kaliwasser, Filtriren der Lösung und Fällen des Filtrats mit Salz- oder Essigsäure bewirkt werden; die Scheidung der nicht löslichen Verunreinigungen durch Filtration wird durch die voluminöse gallertartige Beschaffenheit derselben meist sehr erschwert; schneller, aber von geringerer Reinheit wird die Lösung durch Decantiren in der Kälte gewonnen.

Die Fällungen aus der Lösung sind stets käsig-flockig; mit Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, bilden sie lockere, glanzlose, mehlige, farblose Substanzen, feucht getrocknet hornartige dichte und zähe, schwer zu pulvernde Massen meist von schmutzig gelber Farbe, die, sofern Erwärmung vermieden wurde, sich vollständig und klar wieder in Kaliwasser lösen.

Ich habe einige dieser Substanzen analysirt.

a. Von Erbsen-, b. (1 und 2) von Saubohnen-Legumin, c. von einem Gemisch älterer Leguminpräparate aus verschiedenen Samen, die ihrer geringen Menge wegen nicht einzeln verarbeitet werden konnten.

	a.	b.		c.	a.	b.	c.
		1.	2.				
C	50,846	52,01	—	—	51,34	52,19	—
H	6,82	7,03	—	—	6,98	7,06	—
N	17,31	17,70	17,67	17,14	17,48	17,76	17,30
S	0,44	0,302	—	—	0,45	0,30	—
Asche	0,967	0,352	—	(0,967)	O 23,75	22,69	—

Die Zusammensetzung des Rückstandes vom Saubohnenlegumin zeigt, verglichen mit der der salzlöslichen Substanz (S. 505), dass sie hauptsächlich wohl nichts anderes ist, als eine Verbindung dieser letzteren mit Gerbsäure, welche bei der Darstellung aus den zurückbleibenden Resten der Samenschalen gelöst und durch den Eiweisskörper gefällt wurde; zweifelhaft erscheint es hiernach, ob die Saubohnen gleich den Erbsen Legumin enthalten; die vorwaltende Proteïnsubstanz ist vielmehr dieselbe, welche aus Erbsen, Erdnüssen, Sonnenblumensamen u. a. dargestellt wurde und als von dem Conglutin verschieden bezeichnet werden muss. Versuche mit geschälten Samen konnte ich bisher leider noch nicht ausführen.

In den Rückständen des Erbsenlegumins habe ich nach ihrer Reinigung durch Auflösen in Kaliwasser u. s. w. verunreinigende Bestandtheile, wie Gerbsäure u. a. nicht nachzuweisen vermocht, und da auch kein Grund vorliegt sie als Zersetzungsprodukte anzusehen, — Erscheinungen, welche auf Zersetzung von Proteïnsubstanzen bei der Dar-

stellung schliessen lassen, wurden niemals wahrgenommen — darf die Annahme als berechtigt erscheinen, dass sie im Wesentlichen den seither als Legumin bezeichneten Proteïnkörper enthalten; diese Bezeichnung muss darum auch fernerhin noch beibehalten werden, so lange wenigstens, als nicht überzeugend und zuverlässig nachgewiesen ist, dass Legumin eine mit anderen Körpern verbundene oder gemengte Proteïnsubstanz sei.

Die Samen, in denen Legumin vorkommt, enthalten es als salzlösliche Substanz, welche durch alkalische, freies Alkalihydrat enthaltende Lösungen in die salzunlösliche Modification übergeführt wird, ohne dabei Zersetzung zu erleiden.

Th. Weyl schlug vor, die salzlöslichen Eiweisskörper allgemein als Globuline, die aus der Salzwasserlösung fällbaren aber als Pflanzen-Vitellin zu bezeichnen. Meine bisher ausgeführten ziemlich zahlreichen Untersuchungen über diesen, aus verschiedenerlei Samen dargestellten Körper zeigen aber, dass es keine einheitliche Substanz dieser Art giebt, dass vielmehr Zusammensetzung und Eigenschaften desselben sehr verschieden sind; die Nothwendigkeit bleibt daher nach wie vor bestehen, die Proteïnkörper von dem Verhalten des Vitellins zu unterscheiden und sie zu dem Zweck zu benennen. Dafür die bisher üblichen Bezeichnungen beizubehalten, halte ich aber für nützlich und dem Zwecke genügend, so lange es unmöglich ist, eine andere, in jeder Beziehung befriedigende Nomenclatur aufzufinden und zum Gebrauch zu empfehlen. Conglutin und Legumin sind der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach sehr bestimmt verschieden; da es aber häufig und oft in grosser Menge vorkommende Proteïnkörper mit einem C-Gehalt von 51,0 bis 51,5 pCt. und 52,0—52,5 pCt. bei einem Gehalt an 18,3—18,8 pCt. N giebt, so ist es kaum zu umgehen, noch einige neue Namen einzuführen, und sieht man den Schwefelgehalt der Proteïnkörper nicht für einen unwesentlichen Bestandtheil derselben an, muss die so schwefelarme Substanz der Mandeln, Haselnüsse, Pfirsichkerne, Erbsen, Saubohnen wohl auch noch besonders bezeichnet werden. Ich halte es für völlig unzureichend, alle diese der Zusammensetzung nach so sehr verschiedenen Stoffe unter dem Namen Vitellin zusammenzufassen, ausser man verzichtet darauf, eine Gruppirung nach ihrer Zusammsetzung zu versuchen.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1882.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **25** und **26.**

Sachregister.

Acetanilid, über die Bildung und Zersetzung des A. (Menschutkin) **26,** 208.

Acetessigäther, Einwirkung von A. auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (Wittenberg) **26,** 68.

Aethyläthermekonsäure, über A. (Mennel) **26,** 450. Einwirkung von Ammoniak auf A. S. 461; von Brom auf A. S. 469.

Aethylenchlorsulfocyanid, über A. (James) **26,** 381.

Aethylenchlorbromid, über A. (James) **26,** 378.

Aethylkomensäure (Mennel) **26,** 458.

Aethylkyanäthin (v. Meyer) **26,** 345.

Aethylmekonsäure (Mennel) **26,** 456.

Alkohole, Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der A. mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten (Menschutkin) **26,** 103.

Allantoïn, über das Vorkommen von A. in jungen Baumblättern (Schulze u. Barbieri) **25,** 145.

Allylendigalleïn, über A. (Wittenberg) **26,** 68.

Aluminate, über die A. des Bariums (Beckmann) **26,** 385. u. 474.

γ-Amidoisophtalsäure (B. Beyer) **25,** 491. Salze der γ-A. S. 493. Aether der γ-A. S. 503.

Amidosäuren, über einige der Hippursäure analog constituirte A. (Curtius) **26,** 145.

Ammonplatindiammoniumverbindungen, über die A. (Drechsel) **26,** 277.

Analyse, chemische A. des Oberbrunnens zu Salzbrunn (R. Fresenius) **25,** 310.

Antisepsis, Beiträge zur Lehre von der A. (Boillat) **25,** 300.

Asparagin, über das Vorkommen von A. in jungen Baumblättern (Schulze und Barbieri) **25,** 145.

Aurin, Bildung des A. (Nencki) **25,** 273.

Bariumaluminate, Bemerkungen zu den B. (E. Beckmann) **26,** 497. Anhang zu den B. S. 502.

Barytlösung, Einwirk. von B. auf Thonerdehydrat (Beckmann) **26**, 387; auf Chloraluminium S. 389; auf Aluminium S. 392.
Begründung meiner Urtheile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualification (H. Kolbe) **26**, 308.
Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe von E. Parcus" (Thudichum) **25**, 29.
Bemerkungen, berichtigende B. zur Richtigstellung der in dem „offnen Briefe" (von Ladenburg) enthaltenen Irrthümer (H. Kolbe) **25**, 182.
Bemerkungen über zwei chemische Publicationen (Nencki) **25**, 268.
Benzoësäureäther von Phenolen (Rasiński) **26**, 63.
Berichtigung (H. Kolbe) **25**, 96.
Bernsteinsäure, Bildung von B. aus Nitropyroschleimsäure (Klinkhardt) **25**, 55.
Berylloxyd, die Hydrate des B. (v. Bemmelen) **26**, 227.
Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (H. Kolbe) **25**, 249.
Bromadditionsprodukte, über die B. der Crotonsäuren und der Methacrylsäure (C. Kolbe) **25**, 369.
Bromkomensäure aus Mekonsäure (Mennel) **26**, 467. Aether der B. S. 471.
Bromkyanäthin, über B. (v. Meyer) **26**, 356.
Bromopurpureochromsalze, über die B. (Jörgensen) **25**, 83.
Bromoxylbromkomensäure (Mennel) **26**, 466. Aether der B. S. 469.
Büretten, Anfertigung u. Correction der B. (W. Ostwald) **25**, 452.
Butyrolacton, Darstellung des B. (Al. Saytzeff) **25**, 63.

Calorimetrische Studien (W. Ostwald) **25**, 1.
Caulosterin, über C. (Schulze u. Barbieri) **25**, 166.
Cerebrose, ein neuer Zucker (Thudichum) **25**, 23.
Chlorbenzoyl, Einwirkung von C. auf Glycocollsilber (Curtius) **26**, 167. Entstehung von Hippursäure (S. 169), Hippurylglycocoll (S. 175) und γ-Säure: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (S. 175, 197).
γ-Chlorisophtalsäure (B. Beyer) **25**, 506. Salze der γ-C. S. 508.
Chlorkohlensäuremethyläther, Darstellung von C. (Klepl) **26**, 447.
Cholesterine, zur Kenntniss der C. (Schulze u. Barbieri) **25**, 159.
Cholesterine, Nachtrag zur Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cholesterine" (E. Schulze) **25**, 458.
Chromammoniaksalze, zur Theorie und Bildung der C. (Jörgensen) **25**, 414.
Chromammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der C. (Jörgensen) **25**, 83; 321; 398.
Chromsaures Blei, Verhalten des chr. B. bei Verbrennungen und zu Sauerstoff (Ritthausen) **25**, 141.
Conglutin, Verhalten des C. aus Lupinensamen zu Salzlösungen (Ritthausen) **26**, 422.
Crotonsäuren, Bromadditionsprodukte der C. (C. Kolbe) **25**, 385; 396.

Dehydroschleimsäure, Derivate und Zersetzungsprodukte der D. (Klinkhardt) **25**, 41. Darstellung der D. S. 43. Chlorid der D. S. 46. Einwirkung von Brom auf D. S. 49. Einwirkung von Salpetersäure auf D. S. 51.
Diallyläthylcarbinol, über D. (Smirensky) **25**, 59.
γ-Diazoisophtalsäure (B. Beyer) **25**, 505.
Dibrombuttersäure aus normaler Crotonsäure (C. Kolbe) **25**, 385. Zersetzungen der D. S. 387. D. aus Isocrotonsäure S. 396.
Dibromisobuttersäure, Darstellung der D. (C. Kolbe) **25**, 373. Verhalten der D. gegen Wasser S. 373. Zersetzung der D. durch kohlensaures Natron S. 379, durch Natronlauge S. 382.
Diformin, über das D. des Glycerins (v. Romburgh) **25**, 144.
Dinitroverbindungen, über die aus Ketonen hervorgehenden D. (Chancel) **25**, 271.

Eiweiss, Zusammensetzung des krystallisirten E. aus Hanf- und Ri-

cinussamen (Ritthausen) **25**, 131; aus Kürbissamen S. 137.
Eiweisskörper, Zusammensetzung der E. des Hanfsamen (Ritthausen) **25**, 130.
Eiweisskörper, über die E. der Pfirsichkerne und Pressrückstände von Sesamsamen (Ritthausen) **26**, 440.
Elektrolyse, über die bei der E. des carbamin- und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen (Gerdes) **26**, 257.
Erklärung, berichtigende E. (H. Kolbe) **26**, 144.
Erythrochromsalze, über die normalen E. (Jörgensen) **25**, 398. Ueber die basischen E. S. 409.

Fäulnissprodukte, zur Geschichte der basischen F. (Nencki) **26**, 47.
Fumarsäure, Bildung der F. aus Dehydroschleimsäure (Klinkhardt) **25**, 49.

Gallacetonin, über G. (Wittenberg) **26**, 77.
Galle, weiterer Beitrag zur Chemie der G. (Hüfner) **25**, 97.
Gehirnstoffe, neue G. (Thudichum) **25**, 19.
Glycocoll, Darstellung von G. (Curtius) **26**, 150. Zur Kenntniss des G. S. 155. Silbersalz des G. S. 164. Einwirkung von Chlorbenzoyl auf G.-Silber S. 167.

Harnfarbstoff, über Uroroseïn, einen neuen H. (Nencki u. Sieber) **26**, 333.
Hartbronze der alten Völker (E. Reyer) **25**, 258.
Hippursäure, über einige neue, der H. analog constituirte Amidosäuren (Curtius) **26**, 145. Darstellung der H. S. 147.
Hippurylamidoessigsäure (Curtius) **26**, 175, 183. Salze der H. S. 188. Derivate der H. S. 192.
Hydroxylamin, salzsaures H. aus Knallquecksilber (Carstanjen u. Ehrenberg) **25**, 234.

Isatogensäureäther, Constitution des I. (H. Kolbe) **25**, 362.
Isoadipinsäure aus Kyanäthin (v. Meyer) **26**, 358, 360. Amid der I. S. 359. Constitution der I. S. 363.
Isocholesterin aus Wollfett (Schulze u. Barbieri) **25**, 168.
Isohydrobenzoïn, über den Kohlensäureäther des I. (M. Wallach) **25**, 262.
Isophtalsäure, über einige Derivate der I. (B. Beyer) **25**, 465.

Jod, Verhalten des J. zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten (R. Weber) **25**, 224.
Jodopurpureochromsalze, über die J. (Jörgensen) **25**, 91.

Knallquecksilber, über K. (Carstanjen u. Ehrenberg) **25**-232. Einwirkung von HCl auf K, S. 233; von HBr S. 235; von anderen Säuren S. 236. Entstehung von Hydroxylamin aus K. S. 234.
Kohlensäure, antiseptische Eigenschaften der K. (H. Kolbe) **26**, 240.
Kresolaurin, Bildg. des K. (Nencki) **25**, 275.
Kupferoxydul, Isomerie von schwefligsaurem K. (Etard) **25**, 527.
Kyanäthin, Einwirkung salpetriger Säure u. von Jodmethyl auf K. (v. Meyer) **26**, 342. Einw. von Brom auf K. S. 355.
Kyanäthin, über K. und daraus hervorgehende neue Basen (v. Meyer) **26**, 337.
Kyanconiin, zur Kenntniss des K. (v. Meyer) **26**, 338.

Laboratorien, woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? (Bing) **26**, 131.
Legumin, Verhalten des L. zu Salzlösungen (H. Ritthausen) **26**, 504.
Lufthermometer, ein L. (construirt von O. Pettersson, ausgeführt von F. Müller) **25**, 102.
Lupinensamen, Conglutin aus L. (Ritthausen) **26**, 422.

Maltose, über M. (E. Meissl) **25**, 114. Specif. Drehungsvermögen der M. S. 114. Einwirkung verdünnter Säuren auf M. S. 123.

Mekonaminsäure, über M. (Mennel) **26**, 461.
Mekonsäure, die M. und einige Derivate derselben (Mennel) **26**, 449. Monoäthyläther der M. S. 450. Diäthyläther der M. S. 453. Triäthyläther der M. S. 454. Einwirkung von Brom auf M. S. 465.
Methacrylsäure, Darstellung der M. (C. Kolbe) **25**, 370. Dibromisobuttersäure aus M. S. 373.
Methylalkohol, Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in M. (Klepl) **25**, 526.
Methylkyanäthin, üb. M. (v. Meyer) **26**, 343.
Milchsäure, über das Vorkommen von M. im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben d. Leukämischen (Nencki u. Sieber) **26**, 41.
Mittheilung, vorläufige M. (Ostwald) **26**, 384.

Nekrolog Fr. Wöhler's **26**, 256.
Neutrale Salze, über die Wechselwirkung n. S. (W. Ostwald) **25**, 1.
γ-Nitroisophtalsäure (B. Beyer) **25**, 470. Salze der γ-N. S. 473. Aether der γ-N. S. 489.
Nitrophenyläther, über N. der dreibasischen Ameisensäure (Weddige) **26**, 441. Orthoverbindung S. 445. Paraverbindung S. 446.
Nitropyroschleimsäure (Klinkhardt) **25**, 51. Aether und Salze der N. S. 52. Reduction der N. S. 55.

Oberbrunnen, chemische Analyse des O. zu Salzbrunn (R. Fresenius) **25**, 310.
Offner Brief an Herrn Prof. Kolbe (Ladenburg) **25**, 180.
Orcaceteïn, aus Orcin und Eisessig (Rasiński) **26**, 55.
Orcacetophenon (Rasiński) **26**, 59.
Orcinaurin, Bildung des O. (Nencki) **25**, 277.
Orthonitrooxyphenylessigsäure, Verhalten der O. gegen Reductionsmittel (Thate) **25**, 265.
Oxybase aus Kyanäthin (v. Meyer) **26**, 342. Methylirte O. S. 348; 353. Aethylirte O. S. 350; 354. Bromirte O. S. 358.
γ-Oxybuttersäure, über die normale γ-O. (Al. Saytzeff) **25**, 66.
Oxydation, Untersuchungen über die physiologische O. (Nencki u. Sieber) **26**, 1.
γ-Oxyisophtalsäure (B. Beyer) **25**, 515.

Paraoxybenzoësäure, über zwei Anhydride der P. (Klepl) **25**, 525.
Phenaceteïn, aus Phenol und Eisessig (Rasiński) **26**, 54.
Phenol, über krystallinische Verbindungen des P. mit Kohlensäure und schwefliger Säure (H. Kolbe) **25**, 463; mit schwefliger Säure (L. Meyer, A. Hölder) **25**, 463; mit Kohlensäure (Klepl) **25**, 464.
Phenole, Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit P. (Nencki u. W. Schmid) **25**, 273.
Phenole, über die Condensationsprodukte aus P. und Essigsäure (Rasiński) **26**, 53; einfache Darstellung der Säureäther der P. S. 62.
Phenole, Einwirkung von Acetessigäther auf P. (Wittenberg) **26**, 68.
Phrenosin, über das P., einen neuen Gehirnstoff (Thudichum) **25**, 19.
Platinbasen, über die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons etc. entstehenden P. (Gerdes) **26**, 257.
Psychosin, eine neue Base (Thudichum) **25**, 25.

Reisstärke, zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der R. und der quantitativen Bestimmung derselben (Salomon) **26**, 324.
Resocyanin, über eine neue Bildungsweise des R. (W. Schmidt) **25**, 81.
Resocyanin, über R. (Wittenberg) **26**, 66.
Rhodiumammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der R. (Jörgensen) **25**, 346.
Rhodochromsalze, über die normalen R. (Jörgensen) **25**, 323; über basische R. S. 341.

Säuren, über den Reactionswerth der Componenten der S. (Menschutkin) **25,** 193.
Säuren, Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der S. und Alkohole mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten (Menschutkin) **26,** 103, 113.
Salicylsäure, über die Lösungen, welche S. mit Wasser bildet (Alexeew) **25,** 518.
Schleimsäure, Derivate und Zersetzungsprodukte der S. (Klinkhardt) **25,** 41. Darstellung der S. S. 44.
Schwefelarsen in wässriger Lösung (H. Schulze) **25,** 431.
Schwefelkohlenstoff, über S., insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat (Obach) **26,** 281.
Schwefelsäureanhydrid, Verhalten des Tellurs zu S. (R. Weber) **25,** 218. Verhalten des Jods zu S. S. 224.
Schwefelsäuremonohydrat, das Volumgewicht des S. (Schertel) **26,** 246.
Sphingosin, ein neues Alkaloïd (Thudichum) **25,** 24.
Stärke, die Elementarzusammensetzung der S. (Salomon) **25,** 348.
Succinylchlorid, über das Product der Reduction von S. (Al. Saytzeff) **25,** 61.
Sulfoharnstoff, über zwei neue Derivate des S. (M. Nencki u. N. Sieber) **25,** 72. Einwirkung von Acetessigäther auf S. S. 72, von Dibrombrenztraubensäure auf S. S. 74.
Sulfuvinursäure, über S. (M. Nencki u. N. Sieber) **25,** 74.

Tellur, Verhalten des T. zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten (R. Weber) **25,** 218.
Thonerde-Baryt, T.-B. Verbindungen (Beckmann) **26,** 397.
Thonerdebaryt, Verbindungen des T. mit Chlorbarium (Beckmann) **26,** 474 ff.
Thonerdedibaryt (Beckmann) **26,** 398. Thonerdemonobaryt S. 405. Thonerde-tribaryt S. 413.
Traubenzucker, Darstellung des T. nach Neubauer's Vorschrift mittelst der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit (W. Müller) **26,** 78. Darstellung des T. und seine Titrirung mit mit Knapp'scher Flüssigkeit (J. G. Otto) **26,** 87.
Trimethylen, über T. (Freund) **26,** 367.

Unvollständige Reactionen, über den Einfluss des Moleculargewichts der Homologen auf den Verlauf der u. R. (Menschutkin) **25,** 203.
Urorosein, über U., einen neuen Harnfarbstoff (Nencki u. Sieber) **26,** 333.

Weine, über die Zulässigkeit gegypster W. (Nencki) **25,** 284.
Würde, W. und Würdigung; Antwort auf den Angriff des Herrn E. Drechsel (Thudichum) **25,** 521.
Würdigung, zur richtigen W. der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung über einige neue Gehirnstoffe von E. Parcus" (Drechsel) **25,** 190.
Würdigung, Würde und W. (Thudichum) **25,** 521.

Zinn, über salpetersaures Z. (R. Weber) **26,** 121.

Autorenregister.

Alexeew, W., über die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet **25**, 518.

Barbieri, J., und Schulze, E., über das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern **25**, 145.
—, zur Kenntniss der Cholesterine **25**, 159.
Beckmann, E., Untersuchungen über die Aluminate des Bariums **26**, 385, 474.
v. Bemmelen, J. M., die Hydrate des Berylloxyds **26**, 227.
Beyer, B., über einige Derivate der Isophtalsäure **25**, 465.
Bing, J., woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? **26**, 131.
Boillat, J., Beiträge zur Lehre von der Antisepsis **25**, 300.

Carstanjen, E., und A. Ehrenberg, über Knallquecksilber **25**, 232.
Chancel, G., über die aus Ketonen hervorgehenden Ditroverbindungen **25**, 271.
Curtius, Th., über einige neue, der Hippursäure analog constituirte, synthetisch dargestellte Amidosäuren **26**, 145.

Drechsel, E., zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn Thudichum zu der Abhandlung: Ueber einige neue Gehirnstoffe von E. Parcus **25**, 190.
—, über die Ammonplatindiammoniumverbindungen **26**, 277.

Ehrenberg, A., s. E. Carstanjen und A. Ehrenberg.
Etard, über die Isomerie von schwefligsaurem Kupferoxydul **25**, 527.

Fresenius, R., Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien **25**, 310.
Freund, A., über Trimethylen **26**, 367.

Gerdes, B., über die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen **26**, 257.

Hüfner, G., weiterer Beitrag zur Chemie der Galle **25**, 97.

James, J. W., über Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids **26**, 378.
Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen **25**, 83, 321, 398.
—, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen **25**, 346.

Klepl, A., über eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure **25**, 464.
—, über zwei Anhydride der Paraoxybenzoësäure (vorläuf. Mittheilung) **25**, 525.
—, Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol **25**, 526.
—, Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther **26**, 447.
Klinkhardt, A., Derivate und Zersetzungsproducte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure **25**, 41.
Kolbe, C., über die Bromadditionsproducte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure **25**, 369.
Kolbe, H., Berichtigung **25**, 96.
—, Erläuternde Bemerkungen zur Richtigstellung der im „offnen

Brief" von Prof. Ladenburg enthaltenen Irrthümer **25**, 182.
Kolbe, H., Blumenlese modernchemischer Aussprüche **25**, 249.
—, Constitution des Isatogensäureäthers **25**, 362.
—, über krystallinische Verbindungen des Phenols mit schwefliger Säure und Kohlensäure **25**, 462.
—, berichtigende Erklärung **26**, 144.
—, antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure **26**, 249.
—, Begründuug meiner Urtheile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualification **26**, 308.

Ladenburg, A., offner Brief an Herrn Professor Kolbe **25**, 180.

Meissl, E., über Maltose **25**, 114.
Mennel, E., die Mekonsäure und einige Derivate derselben **26**, 449.
Menschutkin, N., Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren. II. Ueber den Reactionswerth der Säuren **25**, 193.
—, Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten **26**, 103.
—, über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids **26**, 208.
v. Meyer, E., über Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen **26**, 337.
Meyer, L., über eine Verbindung des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol (briefliche Mittheilung an H. Kolbe) **25**, 462.
Müller, W., die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittelst der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit **26**, 78.

Nencki, M., Bemerkungen über zwei chemische Publicationen **25**, 268.
—, über die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen. Vierte Mittheilung **25**, 273.
—, über die Zulässigkeit gegypster Weine **25**, 284.
Nencki, M., zur Geschichte der basischen Fäulnissproducte **26**, 47.
—, und N. Sieber, über zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs **25**, 72.
—, Untersuchungen über die physiologische Oxydation **26**, 1.
— —, Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydation in den Geweben der Leukämischen **26**, 41.
— —, über das Ururoseïn, einen neuen Harnstoff **26**, 333.

Obach, E., über Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat **26**, 281.
Ostwald, W., Calorimetrische Studien, I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze **25**, 1.
—, über die Anfertigung und Correction der Büretten **25**, 452.
—, vorläufige Mittheilung **26**, 384.
Otto, J. G., die Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit **26**, 87.

Pettersson, O., ein Luftthermometer (ausgeführt von F. Müller) **25**, 102.

Rasiński, F., über die Condensationsproducte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole **26**, 53.
Reyer, E., Hartbronze der alten Völker **25**, 258.
Ritthausen, H., Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen **25**, 130.
—, über die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen **25**, 137.
—, über das Verhalten des chromsauren Bleis bei Verbrennungen und zu Sauerstoff **25**, 141.
—, über das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen **26**, 422.
—, über die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen **26**, 440.

Ritthausen, H., über das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen **26**, 504.
v. Romburgh, P., über das Diformin des Glycerins **25**, 144.

Saytzeff, Al., Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Kasan **25**, 59.
—, über das Product der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure **25**, 61.
Salomon, F., über die Elementarzusammensetzung der Stärke **25**, 348.
—, zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben **26**, 324.
Schertel, A., das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrates **26**, 246.
Schmid, W., über eine neue Bildungsweise des Resocyanins **25**, 81.
Schulze, E., ein Nachtrag zu der Abhandlung: „zur Kenntniss der Cholesterine" **25**, 458.
—, und J. Barbieri, s. Barbieri und Schulze.
—, H., Schwefelarsen in wässriger Lösung **25**, 431.
Sieber, N., s. Nencki, M., und N. Sieber.
Smirensky, A., über Diallyläthylcarbinol **25**, 59.
Thate, A., Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel **25**, 265.
Thudichum, J. L. W., über das Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen phosphorfreien specifischen Gehirnstoff **25**, 19.
—, Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe von E. Parcus" **25**, 29.
—, Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Herrn E. Drechsel **25**, 521.

Wallach, M., über den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns **25**, 262.
Weddige, A., über Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure **26**, 444.
Weber, R., über das Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten **25**, 218.
—, über das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten **25**, 224.
—, über salpetersaures Zinn **26**, 121.
Wittenberg, M., über Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel **26**, 66.

Berichtigungen und Zusätze.

Bd. **26**. Seite 156 in der Figur { statt $\infty P\dot{2}$ lies: $\infty P\dot{2}$.
statt $+ P\dot{\infty}$ lies: $+ P\dot{\infty}$.

Seite 156 Zeile 14 v. unten
Seite 156 Zeile 5 v. unten
Seite 157 Zeile 2 v. oben
} statt $\infty P\dot{\infty}$ lies: $\infty P\dot{\infty}$.

Seite 276, am Schlusse der Abhandlung von B. Gerdes über Platinbasen etc. fehlt die Notiz, dass diese Untersuchung in Prof. Drechsel's Laboratorium (physiolog. Institut der Universität Leipzig) ausgeführt worden ist.

Fig 1.

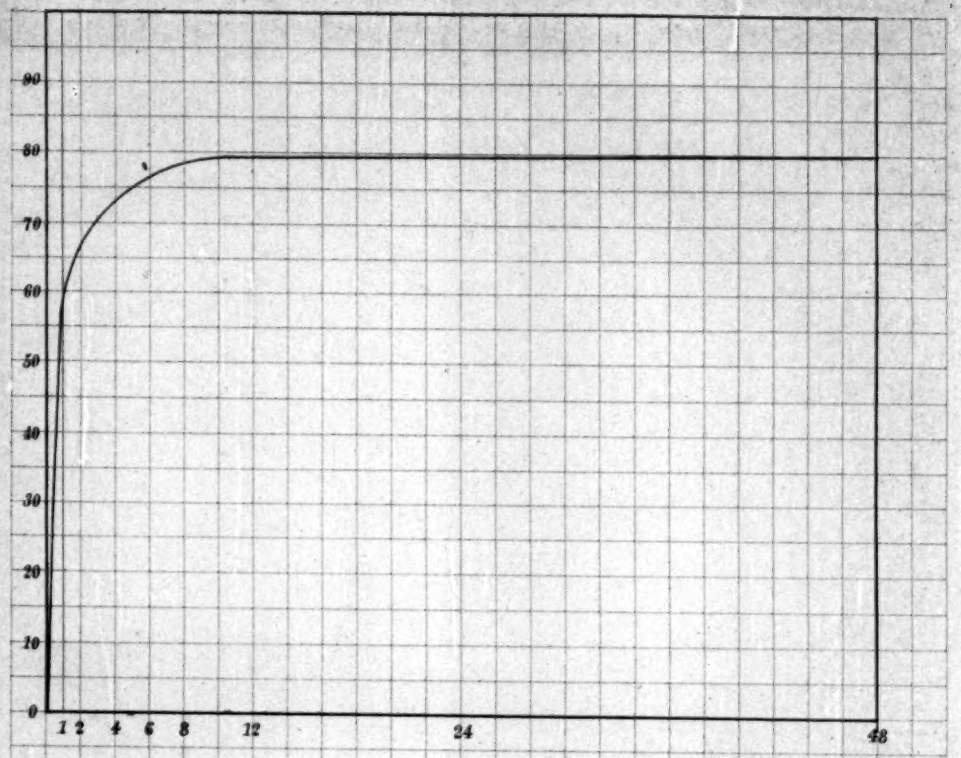
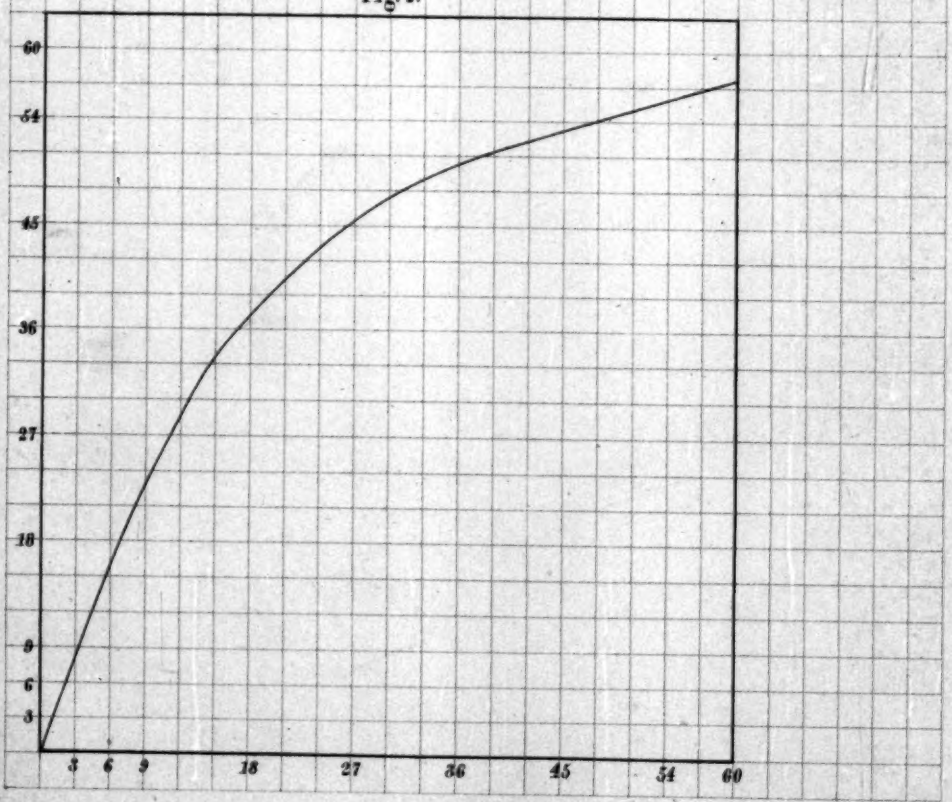

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1 2 4 6 8 12 24 48

Fig. 2.


60
54
45
36
27
18
9
6
3
3 6 9 18 27 36 45 54 60

Beilage
zum
„Journal für prakt. Chemie“
Jahrgang 1882.

Wegelagerung in der Chemie;

beleuchtet

von

H. Kolbe.

Die diesjährige Nummer 76 der Chemiker Zeitung vom 10. December brachte S. 1349 folgenden Artikel:

Ausführliches Lehr- und Handbuch der organischen Chemie. Von Dr. Herm. Kolbe etc., zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage von Dr. Ernst v. Meyer, Professor an der Universität zu Leipzig etc.

„Es ist eine ganz eigene Richtung eines grossen Theils der jüngeren deutschen Chemiker, welche sich vorwiegend mit organischer Chemie befassen, sich specialisirend auf ein eng abgegrenztes, noch unbekanntes Feld zu werfen, und von hier aus nach allen Richtungen mit mehr oder weniger Erfolg neue Combinationen und Verbindungen darzustellen, an welchen ausser wenigen Specialfachmännern weder das Gros der Chemiker, noch die gebildete Welt Interesse und Antheil nehmen kann. Dergleichen Arbeiten, bei welchen der Autor weder Beziehungen zu allgemein wichtigen theoretischen Fragen, noch Anwendung der Resultate auf die Industrie oder das praktische Leben im Auge hat, werden dann noch mit dem stolzen Namen wissenschaftlich bezeichnet, und je weniger der Verfasser verstanden wird, um so gelehrter scheint er und seine Arbeit. Wir möchten hier ein-

mal zurufen: „Langsamen Schritt.“ Die deutsche Gründlichkeit scheint hier etwas zu weit zu gehen, wie zu einer Zeit, wo das Philosophiren die Geister in eine ganz unfruchtbare Richtung gedrängt hatte. Selbst das gelehrteste Wissen soll immer Fühlung mit der praktischen Anwendung und den Beziehungen zum täglichen Leben behalten, sonst ist es ein todtes unfruchtbares Wissen.“

„Die erste und zweite Abtheilung des ausführlichen Lehr- und Handbuches der organischen Chemie von Dr. E. v. Meyer, welche wir nach Durchsicht bei Seite legen, ist ein Ausdruck und Wiederspiegelung der oben beregten Richtung.“

„Der Herr Verfasser, der mit Ausdauer und Gründlichkeit die moderne organische Chemie zu einem Lehr- und Handbuche zusammenfasste, hat nach unserer Ueberzeugung ein Hand- und Nachschlagebuch von grossem Werthe geschaffen. Aber dass es ihm gelungen, und dass es überhaupt bei Bewältigung des hier gesammelten Special-Materials möglich wäre, daraus ein Lehrbuch zu schaffen, müssen wir verneinen. Dazu hätte jedenfalls eine ganz entschiedene Sichtung und Auslese dessen gehört, was entweder vom rein theoretischen Standpunkte, oder mit Hinblick auf Verwerthung für das tägliche Leben von Werth und Bedeutung war, und diese Auswahl ist Sache und die Kunst des Lehrers. Dazu gehört, den Lernenden stetig anzuregen unter Heranziehung von Geschichte, Angabe wichtiger Entdeckungen, durch Abbildungen von Apparaten etc. das Interesse für diese abstrakten Gegenstände zu fesseln, vor Allem aber sich auf das Wichtige zu beschränken.“

Es ist ein Zeichen der Zeit und ein Beweis für den Niedergang der chemischen Wissenschaft in Deutschland, dass ein Werk, wie die neue, von Prof. v. Meyer bearbeitete Auflage des ausführlichen Lehr- und Handbuchs der organischen Chemie, dessen erste von mir verfasste Auflage nun ziemlich veraltet ist, ein Werk, wie wir ein zweites von gleicher innerer Gediegenheit und Form seit lange nicht mehr besitzen, von einem beliebigen Winkelchemiker, noch

dazu anonym, in einer Weise bekrittelt werden darf, die sich in Dummdreistigkeit und Unverstand überbietet.

Ich darf über v. Meyer's Werk ein solches Urtheil fällen, weil es ganz und gar seine eigene Leistung ist, ich selbst an demselben keinen Antheil habe.

Bisher ist es nicht Sitte gewesen, Kritiken in chemischen Zeitschriften anonym zu veröffentlichen. Keine der Zeitschriften, welche etwas auf sich halten, nimmt anonyme Besprechungen auf. Die Chemiker-Zeitung hat angefangen, diese Grenze des Anstandes zu überschreiten, und Chemikern, welche sich scheuen, ihre Urtheile zu vertreten, mit ihrem Namen zu decken, einen Hinterhalt zu gewähren, von dem aus sie versuchen dürfen, den anständigen Mann ungestraft zu begeifern.

Jene Erwägungen und der ernste Wille, nach Kräften dahin zu wirken, dass dieser Unfug nicht überhand nehme, haben mich bewogen, an den Herausgeber der Chemiker-Zeitung folgenden Brief zu schreiben:

„Geehrter Herr!

In der am 10. December d. J. ausgegebenen No. 76 der Chemiker-Zeitung finde ich eine anonyme Kritik des vom Verleger unter dem Namen: Ausführliches Lehr- und Handbuch der organischen Chemie von Hermann Kolbe u. s. w. in den Handel gebrachten Werkes, welches in neuer, zweiter Auflage von Prof. v. Meyer selbstständig bearbeitet ist. — Wennschon ich an dieser neuen Auflage selbst keinen Antheil habe, so trägt die Ankündigung wie das Titelblatt, doch meinen Namen, und das giebt mir vollauf Berechtigung, gegen diese Kritik, so bodenlos dumm sie auch ist, ernsten Protest zu erheben."

„Ich habe nach den von Unwissenheit und Perfidie strotzenden, früheren Auslassungen Hempel's in Dresden nichts gelesen, was dem gleich kommt, — ausser der von Ihrem Blatte gebrachten Bekrittelung der neuen Auflage meines früheren ausführlichen Lehr- und Handbuches. Gleich beim ersten Durchlesen hatte ich den Eindruck, dass diese

schamlos-freche, ebenso von Ignoranz wie von bösem Willen zeugende Kritik aus der Feder der Firma Fleck & Hempel geflossen sein möge."

„Wenn Hempel für die verdiente Abfertigung, welche ihm wie Fleck unlängst von mir und von v. Meyer gebührend zu Theil geworden ist, die Gelegenheit ergreift, sich zu rächen, so wundert mich das von diesem Herrn nicht, aber es nimmt mich im hohen Grade Wunder, dass Sie Ihr Blatt, die „Chemiker-Zeitung", dazu hergeben, einem chemischen Wegelagerer als Hinterhalt zu dienen, von wo aus derselbe, zu feige, sich zu zeigen, versuchen darf, ungesehen, d. h. anonym, einen ihm in den Wurf kommenden, anständigen Mann mit Schmutz zu bewerfen."

„Ich bin, wie gesagt, dabei betheiligt, weil das Buch auch meinen Namen trägt, und ich fordere Sie darum auf, den Namen des Verfassers jener Kritik zu nennen. — Im Weigerungsfalle mache ich Sie für den Inhalt derselben verantwortlich, und werde mich dann weiter an Sie halten."

Leipzig, 18. December 1882. Ergebenst

Dr. H. Kolbe.

Der Redacteur der Chemiker-Zeitung hat für gut befunden, statt einer schriftlichen Erklärung, meinen Brief in No. 80 S. 1409 seiner Zeitung abzudrucken und mit folgenden Worten zu begleiten:

„Wir (wer sind die: „Wir"?) waren darauf vorbereitet, dass die in No. 76 und 77 (Seite 1349 und 1363) der „Chemiker-Zeitung" gebrachte Besprechung der Kolbe'schen resp. E. v. Meyer'schen organischen Chemie dem Herrn Prof. Kolbe Gelegenheit geben werde, seine Kritik diesmal auf die Chemiker-Zeitung zu concentriren; und so nahmen wir, um Weiterungen vorzubeugen, von der Kolbe'schen Zuschrift an dieser Stelle, welche für die aus Lektüre der Chemiker-Zeitung entspringende Correspondenz bestimmt ist, sogleich Notiz. Herr Prof. Kolbe möge es auf Kosten seiner Kraftausdrücke schreiben, wenn durch Veröffentlichung seines Briefes die „Firma Fleck&Hempel" von der Autor-

schaft an beregter Recension in dieser Weise freigesprochen wird.“

„Da es Herrn Prof. Kolbe indessen auf ein paar chemische Wegelagerer mehr oder weniger nicht ankommen dürfte, so möchten wir ihm rund erklären, dass wir den Inhalt der betreffenden Recensionen selbst vertreten. Wir sind zwar nicht mit Prof. Kolbe der Ansicht, dass die „Wissenschaft umkehren muss“, wohl aber halten wir es für dringend nöthig, dass der Ueberstürzung der Chemiker auf organischem Gebiete Einhalt gethan, und dass in das angeschwollene Material der Specialarbeiten Klarheit und Uebersicht gebracht werde, und in der Richtung würde ein Lehrbuch der organischen Chemie von grösstem Segen sein, welches mit Kunst und Meisterschaft das Wesentliche der modernen organischen Chemie übersichtlich und fasslich verarbeitet, ohne durch die Fülle von Details den Lernenden zu ermüden und vom Studium abzuschrecken. Dies frei auszusprechen halten wir für das Recht und die Pflicht der Kritik.“

Ich habe durch meinen Brief und dessen „Kraftausdrücke“ meinen Zweck erreicht, und den Redacteur der Chemiker-Zeitung dazu vermocht, aus der Anonymität herauszutreten, und nunmehr sich selbst als Verfasser der sog. Recension kund zu geben oder wenigstens mit demselben sich zu identificiren. — Ich bin dadurch in den Stand gesetzt, den Vorwurf der Wegelagerung und der „schamlosen Frechheit, womit die von Ignoranz und bösem Willen zeugende Kritik“ geschrieben ist, nunmehr an die rechte Adresse zu befördern.

Was die Herren Fleck und Hempel betrifft, welche, wenn ich den Sinn der geschraubten Redewendung des Herrn Krause (so heisst nämlich der sonst unbekannte Redacteur der Chemiker-Zeitung, welcher dennoch nicht ansteht, per „wir“ von sich zu reden) recht verstehe, ich im falschen Verdacht hatte, so bedaure ich jetzt, dass ich denselben die Ehre geschenkt habe, mich noch einmal mit ihnen zu befassen; ich glaube es ihnen und mir schuldig zu sein, hier die Erklärung abzugeben, dass sie, was chemi-

schen Unverstand betrifft, in dem Redacteur der Chemiker-Zeitung ihren Meister gefunden haben.

Manche werden der Meinung sein, jene Herren und nun gar der Redacteur der Chemiker-Zeitung seien keine mir ebenbürtige Gegner, und es sei meiner nicht würdig, von denselben überhaupt Notiz zu nehmen. Sie mögen Recht haben; aber ich stelle dem die Erfahrung gegenüber, dass, wer von kleinen Kläffern ungestraft sich anbellen lässt, dadurch den Grösseren den Muth giebt, das Gleiche zu thun und umgekehrt. Ich folge dem Grundsatze, jeden unberechtigten und ungebührlichen Angriff, von welcher Seite er komme, energisch abzuweisen. Das haben auch die Herren Fleck und Hempel ihrer Zeit an sich erfahren, und wenn ich dieselben dieses Mal, wie es scheint, mit Unrecht im Verdacht hatte, so haben sie das durch ihr damaliges insolentes Vorgehen selbst verschuldet.

Stets dankbar für jede von competenter Seite mir gewordene und noch werdende Nachweisung eines Irrthums und begangenen Fehlers, und gern bereit, solchen einzugestehen und zu verbessern, werde ich energisch und, wenn es sein muss, auch mit Kraftausdrücken, incompetenten Winkelchemikern und chemischen Wegelagerern, welche, wie der Redacteur der Chemiker-Zeitung, aus dem Hinterhalte Vorübergehende anfallen, entgegentreten und öffentlich an den Pranger stellen.

Möchten doch alle wirklichen Chemiker mir darin beistehen, dass der Unfug solcher Wegelagerung in der Chemie nicht weiter um sich greife!

Leipzig, 25. December 1882.

Nachschrift. So eben kommt mir die am 4. October d. J. ausgegebene No. 4 des 19. Jahrganges des Daheims in die Hände mit einem „Wir“ überschriebenen Artikel von H. Pantenius, einem der Redacteure des Daheims,

worin derselbe scharf und treffend gleichfalls den Unfug rügt und geisselt, welcher in unserer Journalistik mit der Anonymität getrieben wird, dessen Schlusssatz ich hier wiedergebe. Derselbe lautet:

„Die Anonymität ist aller journalistischer Uebel Anfang. Gegen sie sollte Alles, was es mit unserer Presse gut meint, zusammenstehen, wie ein Mann. Wenn wir Alle den Grundsatz haben, unter keinen Umständen anonym zu schreiben, so wird die Sitte die anonyme Zeitungsschreiberei ebenso verbieten, wie die anonyme Briefschreiberei. Damit aber wird dann auch einer der grössten Krebsschäden unserer Presse, das „Wir“, beseitigt sein.“